

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

POUR

LE DOCTORAT EN PHARMACIE
(Diplôme d'État)

Présentées et soutenues publiquement en Juin 1969

par

Nicolle VINDIOLET

Pharmacien

Chef de Travaux déléguée - Assistant titulaire
à la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie
de Clermont-Ferrand

née le 24 Janvier 1932 à Champeix (P. de D.)

**1^{er} Sujet : PROCÉDES DE DETERMINATION DE CONSTANTES
D'EQUILIBRE PAR SPECTROPHOTOMETRIE -
APPLICATION A L'ETUDE DES DIVERSES STRUC-
TURES DU BLEU DE BROMOPHENOL .**

2^e Sujet : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE .

Président : M. DAUPHIN, Professeur

Membres : M. MEYNIEL, Doyen

du Jury : M^{me} BLANQUET, Professeur Honoraire

M^{lle} CHATONIER, Professeur

M. DORIER, Charge de Cours

CLERMONT-REPRODUCTION

64, avenue Jean Noellet

63 - AUBIERE (1969)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

POUR

LE DOCTORAT EN PHARMACIE
(Diplôme d'État)

Présentées et soutenues publiquement en Juin 1969

par

Nicolle VINDIOLET

Pharmacien

Chef de Travaux déléguée - Assistant titulaire
à la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie
de Clermont-Ferrand

née le 24 Janvier 1932 à Champeix (P. de D.)

**1^{er} Sujet : PROCÉDES DE DETERMINATION DE CONSTANTES
D'EQUILIBRE PAR SPECTROPHOTOMETRIE -
APPLICATION A L'ETUDE DES DIVERSES STRUC-
TURES DU BLEU DE BROMOPHENOL .**

2^e Sujet : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE .

Président : M. DAUPHIN, Professeur

Membres : M. MEYNIEL, Doyen
du Jury : M^{me} BLANQUET, Professeur Honoraire
M^{lle} CHATONIER, Professeur
M. DORIER, Charge de Cours

CLERMONT-REPRODUCTION

64, avenue Jean Noellet
63 - AUBIERE (1969)



UNIVERSITE
de
CLERMONT

FACULTE MIXTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

Doyen : G. MEYNIEL

Assesseur : M. COULET

Doyen Honoraire : M. CUVELIER Directeur Honoraire : M. MERLE.

Professeurs Honoraires : Mme BLANQUET, MM. BUREAU,
M. POMME

I - Professeurs Titulaires

MM. BARRIER	- Clinique Chirurgicale A
BASTIDE	- Chimie biologique et Pharmacodynamie
BAUDON	- Clinique Obstétricale
BERGER	- Chimie Analytique
BERGERON	- Pathologie Médicale
COULET	- Botanique et Microbiologie
CUVELIER	- Hydrologie et Climatologie
DASTUGUE	- Biochimie Médicale
DAUPHIN	- Chimie Pharmaceutique et Toxicologie
DELAGE	- Anatomie Pathologique
FEBVRE	- Pharmacie Galénique
GERMAIN	- Clinique Chirurgicale B
GRAS	- Clinique Médicale A
JACQUEMET	- Technique Chirurgicale
JALLUT	- Séméiologie Médicale
LATAIX	- Pathologie chirurgicale
MERCIER	- Anatomie
MEYNIEL	- Biophysique médicale
MOLINA	- Clinique Pneumo-phtisiologique
PETIT	- Médecine Légale et Médecine Sociale
POROT	- Clinique neurologique et psychiatrique
POURRAT	- Matière Médicale
Mele RAMPON	- Thérapeutique
MM. ROUHER	- Clinique ophtalmologique
TERRASSE	- Clinique médicale B
THIEBLOT	- Physiologie
THOMAS	- Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
TRONCHE	- Pharmacie Chimique
TURCHINI	- Histologie et Embryologie
VAURS	- Bactériologie et Hygiène
WILLEMIN-CLOG	- Clinique médicale infantile

II - Professeurs Titulaires à titre personnel

M. CHAMPEIX	- Médecine Légale et Médecine du Travail
M. VIALLET	- Electro-Radiologie.

III - Professeurs sans Chaire.

MM. ALFIERI	- Biophysique Médicale
Mlle CHATONIER	- Chimie minérale et Minéralogie
M. CLUZEL	- Bactériologie
M. DUCHENE-MARULLAZ	- Physiologie
Mme GAILLARD	- Physique pharmaceutique
M. MENUT	- Pédiatrie et Puériculture

IV - Maîtres de Conférences Agrégés.

Mme MOINADE	- Médecine générale et Thérapeutique
M. PIGNIDE	- Médecine générale
Mme POURRAT	- Botanique
M. VENRIES de LAGUILLAUMIE	- Anatomie Pathologique

V - Agrégés

MM. FOURRIER	- Orthopédie
HOUDARD	- Chirurgie Générale
JANNY	- Neuro-chirurgie
RENARD	- Pneumo-phthisiologie
TOURNILHAC	- Neurologie et Psychiatrie

VI - Délégués dans les fonctions de Maitres de Conférences.

MM. MALET	- Histologie et embryologie
MARCHEIX	- Médecine générale et Thérapeutique
PLAGNE	- Cancérologie

Attaché Principal : M. BERTHON
Conservateur de la Bibliothèque : M. ARCHIMBAUD

La Faculté décide que les opinions émises dans les travaux et mémoires présentés à l'occasion d'une soutenance de thèse de Doctorat en Médecine ou en Pharmacie doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner, ni approbation ni improbation. (Délibération en date du 6 Juin 1956).

— — — — —

A la mémoire de mes Grands-Parents

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

En témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon affection.

A tous les Miens

A tous ceux qui me sont chers.

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Toxicologie de la Faculté Mixte de Médecine et Pharmacie de Clermont-Ferrand où Monsieur le Professeur DAUPHIN nous a fait l'honneur de nous faire entrer depuis de nombreuses années. Il est ainsi devenu notre " Patron ". Il nous a proposé ce sujet de thèse, nous guidant pas à pas dans ce travail dont le côté mathématique lui tenait tant à coeur. Il nous a constamment apporté l'appui de sa haute culture. Il nous a fait l'honneur de présider cette thèse. Nous lui exprimons nos sentiments de respectueuse reconnaissance ainsi qu'à Madame DAUPHIN qui, à ses côtés au laboratoire, nous a toujours été d'un appui précieux par ses conseils scientifiques.

Monsieur le Doyen MEYNIEL, malgré ses lourdes charges, nous a fait le grand honneur d'accepter de juger notre thèse ; nous lui en adressons nos respectueux remerciements.

Madame le Professeur BLANQUET a bien voulu reprendre contact avec notre Faculté pour compter parmi nos juges. Nous la remercions de la sollicitude qu'elle nous a toujours témoignée et l'assurons de notre respectueuse sympathie.

Mademoiselle le Professeur CHATONIER a longtemps travaillé en collaboration avec nous et nous a formée pour prendre sa suite. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre jury. Nous la remercions de tout ce qu'elle a été pour nous et l'assurons de notre fidèle amitié.

Monsieur DORIER nous a toujours prodigué dans des domaines extrêmement variés ses conseils judicieux et éclairés ; il est pour nous le Maître auquel va notre admiration et notre profonde gratitude. C'est à la suite de recherches qu'il nous avait proposées, que s'est dessiné notre

sujet de thèse. Nous lui adressons nos remerciements pour l'intérêt qu'il a toujours porté à notre travail et l'assurons de notre sincère attachement.

Nos remerciements vont en particulier à notre dévouée collaboratrice Mademoiselle TROTTIER qui nous a apporté une contribution précieuse dans ce travail.

C'est dans un même sentiment de reconnaissance que nous associons tous nos amis du Laboratoire de Chimie Pharmaceutique et Toxicologie qui, chaque jour à nos côtés, créent une ambiance de travail si sympathique : M. ANDRAUD, M. MADESCLAIRE, Mme MINGEOT, Mlle MONTLOUIS, Mme ROCHE, Mlle VIALATTE.

Nous associons également à nos remerciements ceux qui nous apportent leur appui dans le travail quotidien : Mme BOREL, Mme FERRIER, M. LIORET, M. QUEUILLE.

Nous remercions M. ARCHIMBAUD pour avoir mis à notre disposition les services de la Bibliothèque.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à tous nos Professeurs de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Clermont-Ferrand pour l'enseignement qu'ils nous ont prodigué, ainsi qu'à nos Professeurs de la Faculté des Sciences.

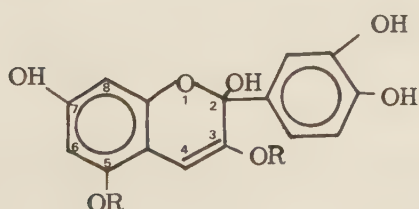
S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.....	1
Bibliographie de l'introduction.....	4
CHAPITRE I - Exposé des méthodes graphiques proposées.....	5
Bibliographie du chapitre I.....	16
CHAPITRE II - Etude générale des dérivés du Triphenyl méthane et du Bleu de Bromophénol.....	17
Bibliographie du chapitre II.....	29
CHAPITRE III - Premières études du Bleu de Bromophénol en milieu de pH 3 à 5....	31
Bibliographie du chapitre III.....	54
CHAPITRE IV - Etude de la déshydratation de la fonction alcool du Bleu de Bromophenol en relation avec la dissociation de la pre- mière fonction phenol.....	55
Bibliographie du chapitre IV.....	101
CHAPITRE V - Etude des solutions de Bleu de Bromophenol en milieu acide sulfurique concentré.....	103
Bibliographie du chapitre V.....	131
CHAPITRE VI - Conclusions.....	133

I N T R O D U C T I O N

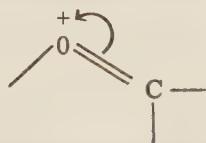
Ce travail a eu pour point de départ une étude que nous avons entreprise sur les anthocyanes.

Au cours de nos recherches bibliographiques nous avons été amenés à consulter la thèse de RIBEREAU-GAYON (Int. 1). Notre maître, le Professeur DAUPHIN, pensa alors que cet auteur ne semblait pas avoir tiré tout le parti possible de ses études spectrophotométriques. C'est ainsi que nous avons été conduits à effectuer quelques calculs de pK concernant le cyanidol 3-5 diglucoside.



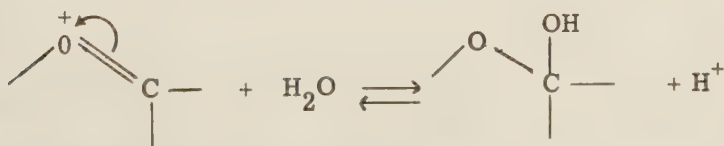
R = reste de glucose
forme incolore existe en
solution aqueuse.

En milieu acide existe la forme ion oxonium:

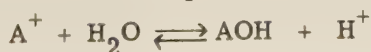


forme colorée en rouge

La réaction d'équilibre entre les deux formes étant :



que nous écrirons pour simplifier :



La constante d'équilibre de l'acide A^+ est :

$$K = \frac{[AOH][H^+]}{[A^+]} \quad (1)$$

d'où l'on tire :

$$pK = pH - \log \frac{[AOH]}{[A^+]} \quad (2)$$

RIBEREAU-GAYON dans sa thèse donne pour divers pH le coefficient d'extinction molaire ϵ pour $\lambda = 0,510\mu$ (voir les définitions au chapitre I).

Désignons par ϵ_0 la valeur de ϵ en milieu très acide.

Nous admettons que par disparition de l'ion oxonium, ϵ tend vers 0, on montre facilement (voir chapitre I) que :

$$\frac{[AOH]}{[A^+]} = \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon} \quad (3)$$

Rappelons que ϵ est un coefficient molaire apparent défini par :

$$\epsilon = \frac{D}{c l} \quad (4)$$

D = densité optique
 c = concentration moléculaire de l'anthocyane
 l = épaisseur traversée
 (voir les définitions au chapitre I)

$$d'où pK = pH - \log \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon} \quad (5)$$

Voici les nombres trouvés par RIBEREAU-GAYON et les valeurs de pK que nous avons obtenues par application de la formule ci-dessus :

Milieu HCl 90 % $\epsilon_0 = 36.000$

pH	2	2,4	2,9	3,9
ϵ	20.000	12.000	6.000	1.000
$\log \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon}$	- 0,1	+ 0,3	+ 0,7	+ 1,55
pK	2,1	2,1	2,2	2,35

Nous obtenons des résultats à peu près concordants, si l'on tient compte que les pH donnés sont approximatifs ainsi que les valeurs de ϵ .

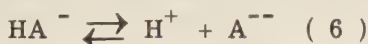
Nous avons d'abord eu l'intention de reprendre ces mesures avec plus de précision et de les étendre à d'autres anthocyanes.

Or, devant le prix élevé de ces substances pures trouvées dans le commerce, nous avons cherché à mettre d'abord au point les techniques de mesures et leur interprétation. C'est dans ce but que nous avons élaboré des méthodes graphiques nous permettant d'utiliser le plus logiquement possible les résultats expérimentaux. Ces méthodes sont exposées au chapitre I.

Par ailleurs et toujours dans le même souci d'économie, nous avons été amenés à tester nos méthodes sur le Bleu de Bromophénol.

En vue de prévoir les réactions qui peuvent se produire, nous présentons au chapitre II une bibliographie concernant les dérivés du triphénylméthane et plus spécialement les sulfones phtaléines.

Au chapitre III nous étudions la transformation de la forme jaune du Bleu de Bromophénol désignée schématiquement par HA^- en forme bleue désignée schématiquement par A^{--} suivant la réaction :



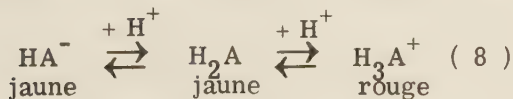
Cette étude nous montrera que les mélanges subissent une évolution en fonction du temps ; ce qui conduit à supposer l'existence d'une forme incolore désignée par HB^- et donnant lieu à une réaction lente et réversible :



L'ensemble des réactions (6) et (7) sera étudié au chapitre IV.

Enfin, en opérant en milieu acide (acide sulfurique) on constate l'apparition d'une forme rouge et on est amené à admettre l'existence intermédiaire d'une autre forme jaune (peu intense) .

Ceci nous amène à étudier les équilibres :



(peu intense)

Toutefois nous avons remarqué que les mélanges intermédiaires se décolorent lentement avec le temps, ce qui conduit à admettre une transformation de H_2A en une autre forme H_2B incolore :



L'ensemble des réactions (8) et (9) sera étudié au chapitre V.

Nos conclusions seront reportées au chapitre VI.

NOTA : Nous avons choisi le Bleu de Bromophénol car il présente de nombreux changements de colorations et nous nous sommes aperçus qu'il n'avait pas été complètement étudié.

BIBLIOGRAPHIE de l'INTRODUCTION

Int. I - RIBEREAU-GAYON P. - Thèse Doctorat Etat
(Sciences) Paris 1959.

CHAPITRE PREMIER

EXPOSE DES METHODES GRAPHIQUES PROPOSEES.

I - DEFINITIONS GENERALES : LOI de BEER-LAMBERT (I-2)

Lorsqu'une solution est traversée par un faisceau monochromatique d'intensité I_0 , on démontre que l'intensité sortante I satisfait à la réaction :

$$\log \frac{I_0}{I} = D \quad (1) \quad I$$

D = densité optique donnée par les expressions :

$$D = E C l \quad (2) \quad I$$

$$\text{ou} \quad D = \frac{\epsilon C l}{M} = \epsilon c l \quad (3) \quad I$$

C = concentration de la solution en gramme/litre.

c = concentration moléculaire

M = masse moléculaire du soluté

l = épaisseur traversée en cm

E = coefficient d'extinction spécifique

ϵ = coefficient d'extinction molaire.

On utilise parfois l'opacité :

$$\Delta = \frac{I_0}{I} \quad (4) \quad I$$

qui satisfait à la relation :

$$D = \log \Delta \quad (5) \quad I$$

La loi de LAMBERT exprime simplement que D est proportionnel à l , c'est-à-dire que pour un soluté de concentration donnée C , le coefficient E de l'équation (2) I est constant.

La loi de BEER-LAMBERT exprime en outre que D est proportionnel à C , ce qui n'est pas toujours vérifié.

Dans le cas de solutions de mélange de corps absorbants, (1, 2 n) ne réagissant pas entre eux et satisfaisant séparément à la loi de BEER-LAMBERT, les densités optiques s'ajoutent, c'est-à-dire :

$$D = l (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots) \quad (6) \quad I$$

Le contrôle de l'exactitude de cette loi d'addition peut être fait en vérifiant l'existence d'un point isobestique I.

Supposons un mélange de deux substances pour lesquelles ϵ_1 et ϵ_2 sont fonction de la longueur d'ondes. Posons pour simplifier :

$$l = 1 \text{ cm}$$

Supposons que (6) I s'applique, donc :

$$D = \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2$$

La substance 1 a un maximum d'absorption pour une longueur d'onde λ_1 et la substance 2 pour une longueur d'onde λ_2 . Entre λ_1 et λ_2 , ϵ_1 et ϵ_2 varient en sens inverse, il existera donc une longueur d'onde λ pour laquelle :

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$$

$$D = \epsilon (c_1 + c_2)$$

Si l'on expérimente sur des solutions de même concentration totale

$$c = c_1 + c_2$$

on doit avoir pour la longueur d'onde λ

$$D = \epsilon c = \text{constante.}$$

Donc, toutes les courbes représentant D en fonction de λ passent par le même point I (Fig 1 - I). Donc, si la loi d'addition est exacte, on doit observer un point isobestique : I.

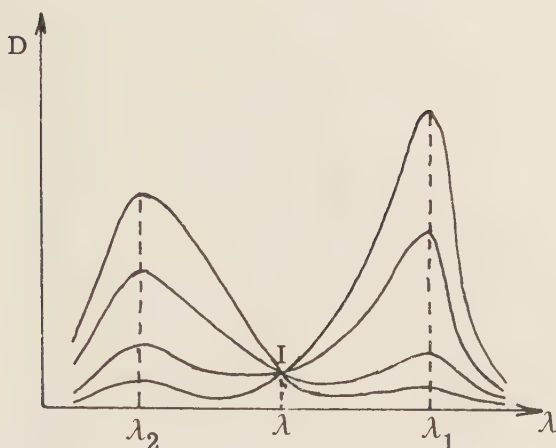


Figure 1 - I

II - DESCRIPTION DES APPAREILS DE MESURE.

A - Spectrophotomètre.

Les mesures et enregistrements spectrophotométriques ont été faits avec un spectrophotomètre BECKMAN " DB " muni d'un entraînement de longueur d'onde et d'un enregistreur potentiométrique logarithmique linéaire. Il est équipé d'une alimentation pour ultra-violet. Il est conçu pour donner des mesures de transmission et d'absorption dans une région spectrale allant de 205 à 770 $m\mu$. Selon le schéma optique fourni par le constructeur (schéma BECKMAN, Fig. 2-I), l'énergie émise par la source est concentrée par le miroir de source et dirigée par un miroir d'angle dans le monochromateur. Par la fente d'entrée, elle arrive sur le miroir collimateur où elle est réfléchi sur le prisme ; celui-ci est en silice fondue et sa face arrière aluminisée forme miroir. Ainsi le faisceau traverse deux fois le prisme, subissant à chaque fois une réfraction. La longueur d'onde est choisie par un système de contrôle tournant qui détermine la position angulaire du prisme dans le faisceau. Le rayon réfracté est à nouveau dirigé sur le miroir collimateur et le faisceau de longueur d'onde choisie est centré sur la fente de sortie du monochromateur. Après quoi, il est orienté alternativement vers le canal de mesure et le canal de référence à l'aide d'un commutateur de faisceau. Toute absorption par l'échantillon réduit l'énergie dans le canal correspondant, par rapport à celle du canal de référence.

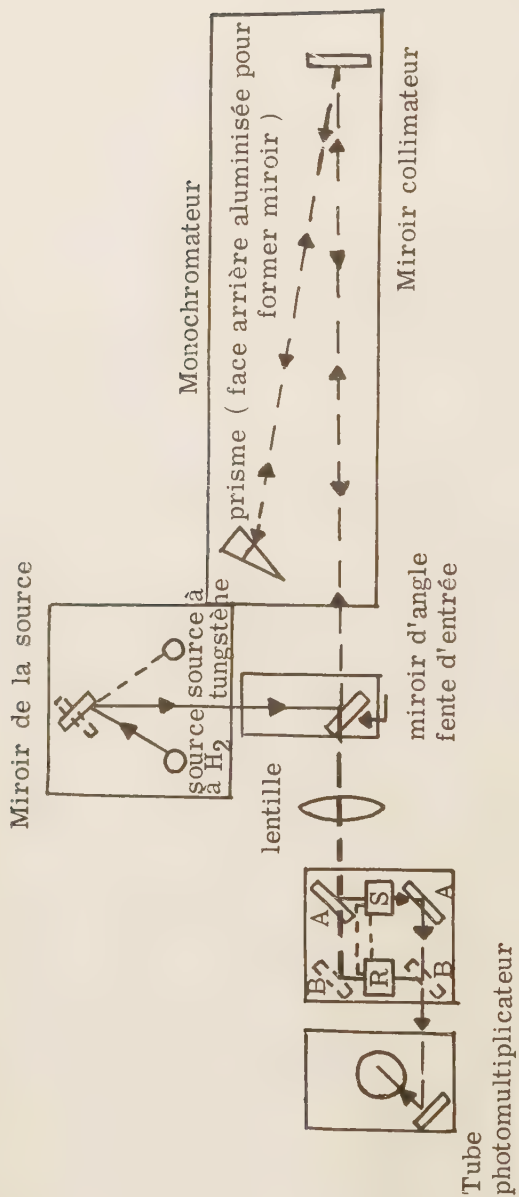


Figure 2 - I

Schéma optique du spectrophotomètre DB BECKMAN donné par le constructeur.

Les miroirs couplés du dispositif du commutateur de faisceau oscillent 35 fois par seconde, envoyant alternativement des impulsions d'énergie à travers les cuves échantillon et référence.

A l'exception des cuves, tous les éléments optiques sont communs aux deux canaux, par conséquent aucune modification dans la source ou les éléments optiques autres que les cuves ne peut entraîner de variations dans le rapport entre l'énergie du canal échantillon et celle du canal référence. Le commutateur du faisceau est synchronisé avec un obturateur qui a pour but de séparer les impulsions " échantillon " et " référence ". Les premières sont envoyées dans le circuit de l'appareil de mesure qui indique leur amplitude. Les impulsions " référence " sont envoyées dans le circuit de normalisation automatique de référence.

Nous avons utilisé l'enregistrement logarithmique, ainsi nos diagrammes donnent les densités optiques en fonction des longueurs d'onde .

En moyenne on peut apprécier D avec une précision absolue de $\frac{0,25}{100}$ cette précision absolue étant plus élevée pour les faibles valeurs de D.

On peut thermostatier les cuves du spectrophotomètre.

B - pH mètre :

Les mesures de pH ont été faites avec un pH mètre 4 RADIOMETER.

Cet appareil fonctionne suivant le principe de compensation. La tension de compensation provenant d'une pile étalon est réglée au moyen d'un commutateur à 14 positions (chaque position correspond à une unité pH ou à 100 mV), et d'un diviseur de tension continue qui permet l'appréciation de 0,001 pH ou de 0,1 mV.

L'équilibre entre la tension de compensation et la tension des électrodes se fait avec une précision correspondant à l'appréciation du cadran grâce à la sensibilité et la stabilité du système électronique d'indication du zéro.

Les électrodes utilisées sont :

- électrode au calomel K 100
- électrode de verre G 200 B

L'appareil est étalonné avant chaque série de mesures avec une solution tampon. Les électrodes sont fixées à un support mobile relié aux bornes du pH mètre. Les mesures du pH peuvent être ainsi faites en maintenant les solutions dans une enceinte thermostatée à une température fixe.

III - TECHNIQUES PROPOSEES POUR LA DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE.

A - Généralités.

Considérons un acide HA partiellement dissocié :



Posons $c_1 = [\text{HA}]$ $c_2 = [\text{A}^-]$

Supposons que pour une certaine longueur d'onde λ , se produise une absorption caractérisée par la densité optique D relative à une épaisseur traversée de 1 cm. La loi de BEER est supposée applicable.

D'après (6) I on peut poser :

$$D = \epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2$$

ϵ_1 et ϵ_2 : coefficients d'extinction molaire respectifs de HA et de A^- .

Désignons par c la concentration totale en acide :

$$c = c_1 + c_2$$

Posons : $D_1 = \epsilon_1 c$ et $D_2 = \epsilon_2 c$

On obtient facilement :

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{D - D_1}{D_2 - D}$$

D'autre part l'équation d'équilibre donne :

$$K = \frac{[\text{H}^+] c_2 f_2}{c_1 f_1}$$

f_1 et f_2 : coefficients d'activité respectifs de AH et de A^- .

Posons pour simplifier :

$$f = \frac{f_2}{f_1} \quad \text{et} \quad p = [\text{H}^+]. f$$

On obtient :

$$K = \frac{[\text{H}^+] c_2 f}{c_1} = [\text{H}^+] f \frac{D - D_1}{D_2 - D} = p \frac{D - D_1}{D_2 - D} \quad (7) \text{ I}$$

On a donc ainsi un moyen de déterminer K .

B - Méthode de STEARNS et WHELAND (I-3)

Supposons $D_1 = 0$. Posons $q = \frac{1}{D}$

L'équation (7) I devient :

$$q = \frac{1}{D_2} + \frac{p}{KD_2} \quad (8) I$$

Le graphique q en fonction de p (Fig. 3-I) permet de déterminer K et D_2 :

- l'ordonnée à l'origine = $\frac{1}{D_2}$
- la pente de la droite = $\frac{1}{KD_2}$

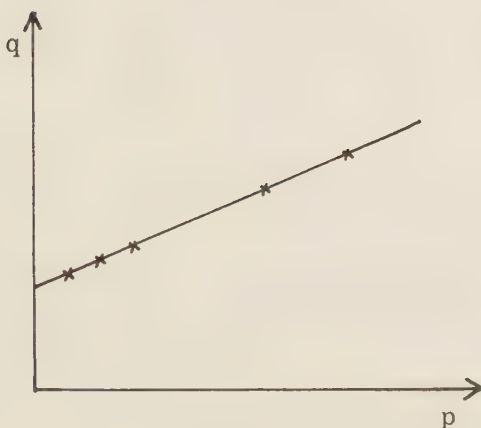


Figure 3 - I

Toutefois cette méthode présente un inconvénient. Si l'on effectue des mesures à des pH régulièrement espacés : il y aura beaucoup de points accumulés vers les faibles valeurs de p et beaucoup moins pour les valeurs élevées de p , on aura donc une précision convenable pour la valeur D_2 mais une précision beaucoup moins bonne pour K.

C - Première méthode proposée (I - 1)
 en supposant toujours $D_1 = 0$

Posons $R = D \cdot p$ et représentons R en fonction de D .

L'équation (7) I devient :

$$R = K (D_2 - D) \quad (9) I$$

Comme D et $[H^+]$ varient en sens inverse, les points seront répartis d'une manière plus régulière et la pente de la droite fournira la valeur de K . Cette méthode sera appliquée en particulier au chapitre II.

D - Deuxième groupe de méthodes proposées :
 utilisation des propriétés de la relation homographique

Les constructions précédentes supposent D_1 (ou D_2) nul.

Or cette propriété peut ne pas être exacte, en particulier s'il existe deux pics d'absorption très voisins.

Développons l'équation (7) I où $p = [H^+] f$

$$\text{On trouve : } Dp - pD_1 + KD - KD_2 = 0 \quad (10) I$$

qui est une relation homographique complète et classique entre p et D .

Soit alors un couple de mesures p_0 et D_0 (c'est-à-dire satisfaisant à l'équation (10) I).

$$\text{Posons } u = p - p_0 \quad v = D - D_0$$

On vérifie facilement que :

$$\frac{F}{u} + \frac{F'}{v} - 1 = 0 \quad (11) I$$

$$\text{avec } F = - (p_0 + K) \quad (12) I$$

$$F' = (D_1 - D_0) \quad (13) I$$

Trois méthodes graphiques peuvent alors être utilisées.

a) Dans le plan, traçons les axes rectangulaires OX et OY . Plaçons les points M de coordonnées $\frac{1}{u}$ et $\frac{1}{v}$ (Fig. 4 - I).

Les points M s'alignent sur une droite qui coupe les axes aux points A et B tels que $OA = \frac{1}{F}$ et $OB = \frac{1}{F'}$.

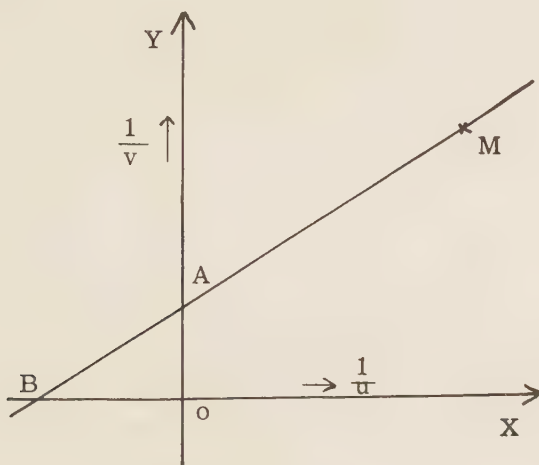


Figure 4 - I

En reportant dans (12)I et (13)I les valeurs trouvées pour F et F' on peut calculer K et D_1 . En reportant dans (10) I on obtiendra D_2 .

b) Sur deux axes Ou et Ov, portons $OA = u$, $OB = v$; joignons AB. (Fig. 5 - I). L'ensemble des droites AB forment un faisceau passant par I dont les coordonnées sont :

$$\overline{OH} = F \quad \text{et} \quad \overline{OE} = F'$$

D'où l'on déduit K et D_1 d'après (12) I et (13) I.

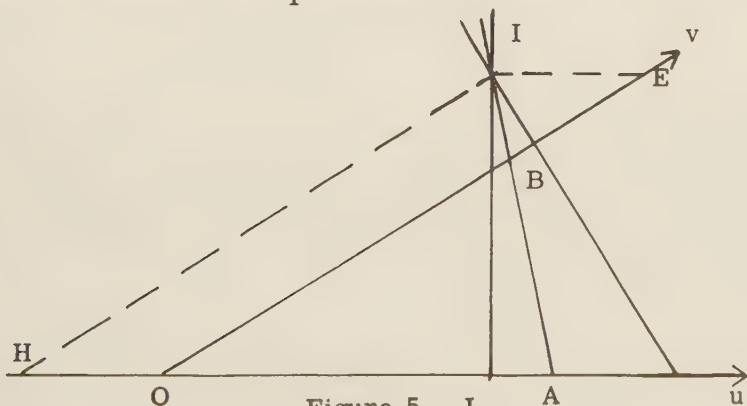


Figure 5 - I

Remarque : le système d'axes peut être quelconque, on le choisira de manière à utiliser au mieux la feuille.

c) On peut utiliser la méthode des abaques à points alignés. Sur deux axes parallèles OX et O'Y distants de a (imposé arbitrairement) portons :

$$OA = \frac{1}{u} \quad \text{et} \quad O'B = \frac{1}{v} \quad (\text{ Fig. 6 - I })$$

Les droites passent toutes par un point I.

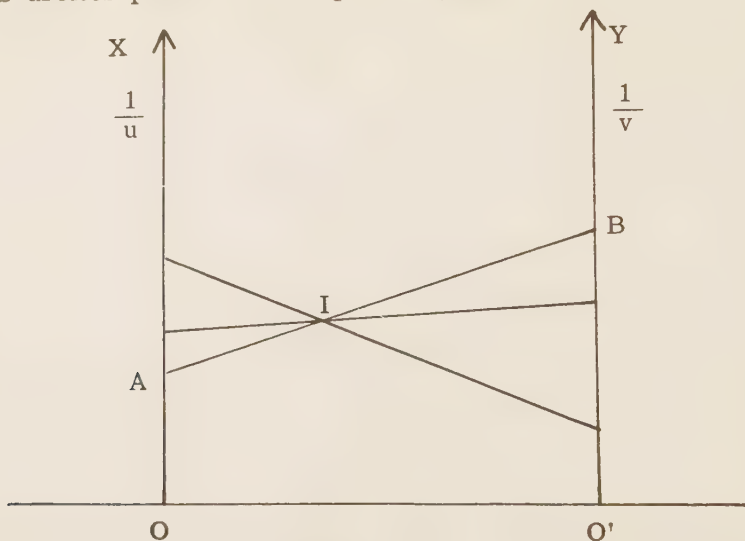


Figure 6 - I

On démontre que par rapport à O, les coordonnées de I sont :

$$\frac{a F'}{F + F'} \quad \text{et} \quad \frac{1}{F + F'}$$

D'où l'on déduit facilement F et F' .

E - Méthode différentielle.

Le fait d'avoir considéré :

$$u = p - p_0 \quad \text{et} \quad v = D - D_0$$

nous conduit tout naturellement à utiliser une méthode différentielle. L'appareil utilisé se prête très bien à cette technique. Le liquide de comparaison est alors remplacé par l'une des solutions à étudier ; il sera évidemment intéressant de choisir une solution se situant dans la moyenne du champ d'investigations.

F - Remarque :

Il peut arriver que pour une longueur d'onde donnée, il y ait trois individus absorbants présents.

Ce cas se rencontrera au Chapitre V ; nous exposerons alors la méthode que nous préconisons dans ce cas.

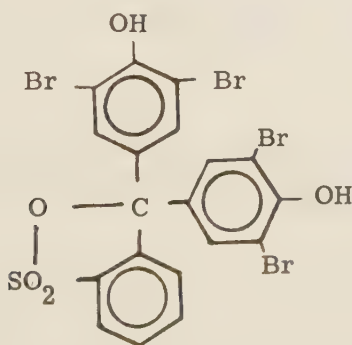
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- I - 1 - DAUPHIN J., DORIER Ch., Melles CHATONIER D.,
VINDIOLET N. - Soc. Chim. Fr. Clermont - Mars
1967 (Communication orale, non publiée).
- I - 2 - RUYSEN R., MOLLE L. - Principes de Chimie
Physique. Masson 1965.
- I - 3 - STEARNS R.S., WHELAND G.W. - J. amer. chem.
Soc. 1947, 69, 2025.
-

C H A P I T R E I I

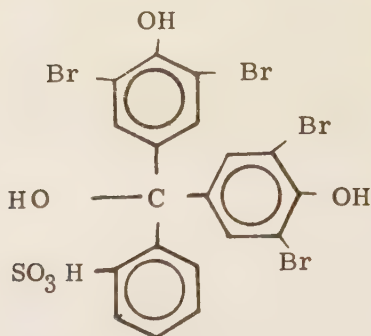
ETUDE GENERALE DES DERIVES DU TRIPHENYLMETHANE ET DU BLEU DE BROMOPHENOL

Le Bleu de Bromophénol dérive du Triphénylméthane. Une première étude avait été faite par WHITE (II - 41) concernant ses changements de coloration en solution aqueuse. A l'état solide son spectre de diffusion (II - 29) conduit à lui attribuer la forme lactone incolore.

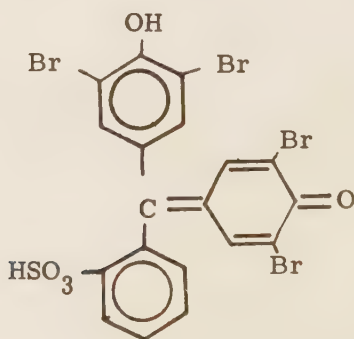


Madame RAMART-LUCAS constate en solution l'existence de diverses formes :

1° - deux formes incolores : la forme lactone et une autre forme à laquelle elle attribue la structure carbinol :



2° - trois formes colorées qu'elle désigne par B, A et A' et qu'elle rattache à une structure quinoïde.



Le tableau ci-après résume les conditions d'existence et les longueurs d'onde des maxima d'absorption des trois formes A, B, A' données par Madame RAMART-LUCAS.

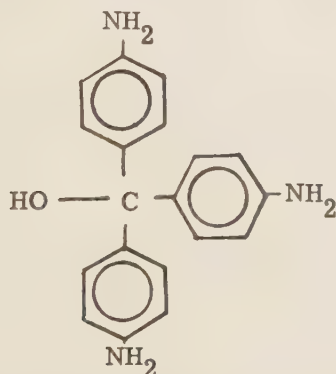
	<u>Solvant</u>	λ
A	Alcool	0,44 μ
B	Solution de Na_2CO_3	0,59 μ
A'	Alcool + H Cl	0,41 μ

Par ailleurs Madame RAMART-LUCAS constate en solution aqueuse la présence d'un mélange des deux formes A et B.

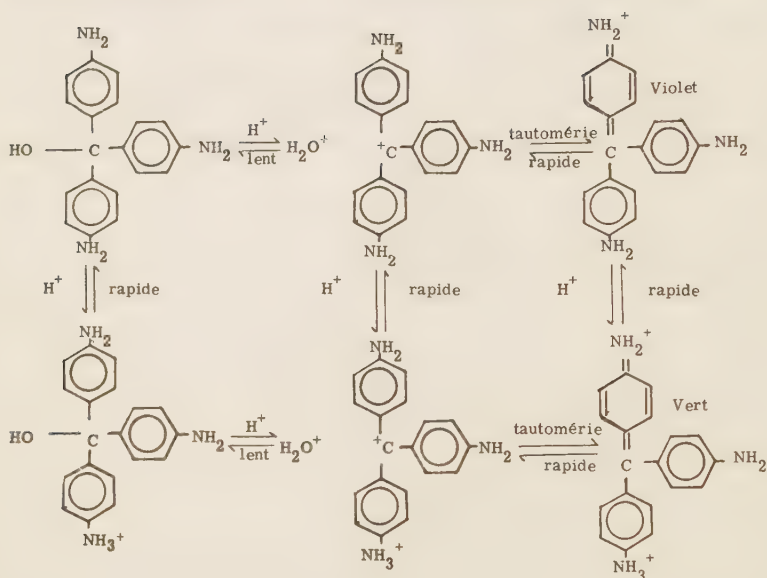
Signalons que précédemment Mme RAMART-LUCAS avait étudié de la même façon plusieurs colorants dérivés du Triphénylméthane (II - 29, 30, 31, 32, 33). Ceci nous a conduit à nous intéresser aux diverses formes présentées par les dérivés du Triphénylméthane.

L'hypothèse la plus ancienne concernant les changements de coloration des dérivés du Triphénylméthane a été proposée par BERNSTEIN (II - 3) puis FRIEDLANDER (II - 9) concernant le cas particulier de la phénolphthaléine, puis généralisée par ADAMS et ROSENSTEIN (II - 1) .

La théorie d'ADAMS et ROSENSTEIN a été exposée en particulier pour les dérivés de la rosaniline qui, en solution aqueuse, existe sous la forme carbinol incolore.



Ces auteurs expliquent les changements de coloration constatés en milieu acide et en fonction du temps par le schéma suivant :



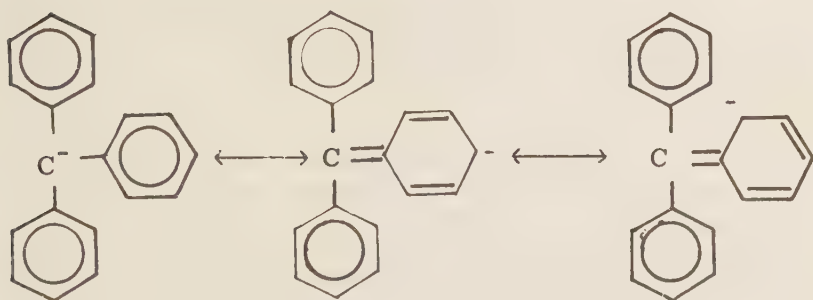
Formes carbinol : incolores Formes carbocation : incolores Formes quinoïde : colorées

Notons que par une acidification plus poussée on obtient une troisième forme quinoïde jaune possédant 3 charges positives et correspondant à un autre carbinol et un autre carbocation.

Ces hypothèses se sont trouvées renforcées par la vérification de l'existence du carbocation $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ par DIETHY (II - 8) pour lequel l'auteur préconise d'ailleurs la dénomination d'ion carbénium et non d'ion carbonium parfois utilisée à tort, pensons-nous.

Divers auteurs ont étudié la résonance des dérivés du Triphénylméthane et les conséquences qui en résultent en ce qui concerne l'absorption lumineuse. BURY (II - 5) conclut à l'existence d'une coloration intense dans le cas où il existe des formes quinoïdes.

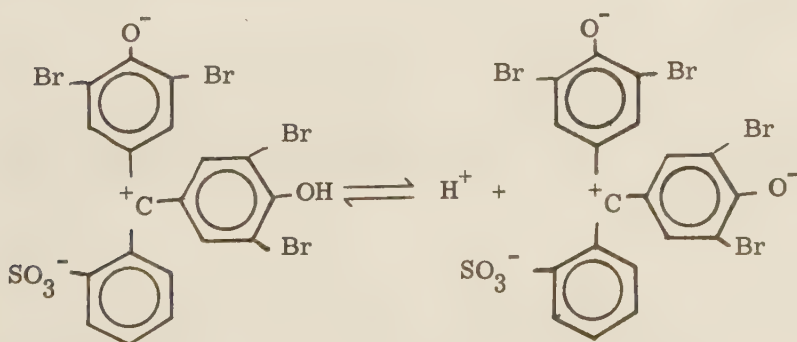
ANDERSON (II - 2) a étudié la résonance dans l'anion triphénylméthyle.



Le spectre obtenu a été désigné sous le nom de spectre de résonance de charge par MULLIKEN (II - 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22) qui a étudié spécialement le cas des diènes conjugués.

Une étude complémentaire a été faite par MEUNIER (II - 13). Le spectre du radical triphénylméthyle a été également étudié par ANDERSON (II - 2).

COLICHMAN (II - 7) utilisant des résultats de HARING (II - 11) relatifs à des sulfones phtaléines admet pour le Bleu de Bromophénol, entre les pH 3 et 5, l'existence des 2 carbocations en équilibre :



Le premier coloré en jaune, stable en milieu de pH = 5 absorbe à $0,44\mu$ et correspond par conséquent à la forme A de Mme RAMART-LUCAS.

Le deuxième coloré en bleu, stable au-dessus de $\text{pH} = 5$ absorbe à $0,59\mu$ et correspond à la forme B de Mme RAMART-LUCAS.

Des preuves supplémentaires de l'existence du carbocation $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$ et des indications sur sa structure ont été apportées par les études de OLAH et coll. (II - 25, 26, 27).

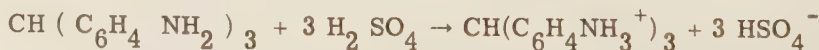
Ces auteurs marquent le carbone central par l'isotope 13 qui étant de numéro impair peut être étudié en R.M.N. Ces auteurs comparent le glissement à celui de $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ et concluent à une délocalisation importante des charges du cation triphénylcarbénium, ainsi qu'à une hybridation qui est sensiblement du type sp_2 autour du carbone central.

L'étude des dérivés du Triphénylméthane en milieu sulfurique concentré a été faite par NEWMAN et DENO (II - 23). Les auteurs ont utilisé la méthode cryoscopique de NEWMAN (II - 24) (mesure de i) et ils ont dissous des carbinols dans H_2SO_4 . Si l'on désigne par R OH le carbinol, la réaction s'écrit :

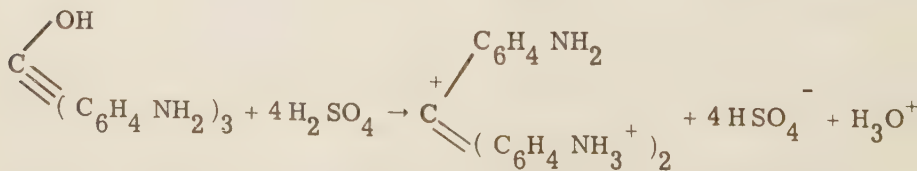


dans ce cas on doit trouver un coefficient $i = 4$ (4 ions), c'est bien ce qui se produit avec le diphenyltolylcarbinol.

D'autre part si l'on dissout le triaminophénylméthane $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ on trouve encore $i = 4$ ce qui doit s'interpréter par la réaction :



Si l'on opère maintenant avec le triaminophénylcarbinol on trouve $i = 6$ ce qui paraît surprenant et doit s'interpréter ainsi :



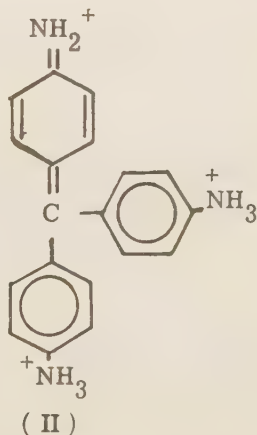
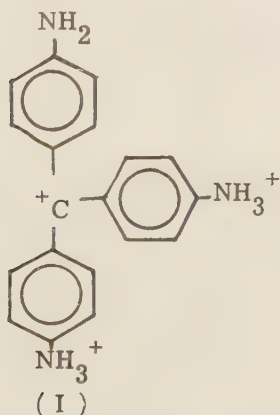
Même avec des solutions dans l'oléum on ne parvient pas à fixer un proton sur le troisième noyau.



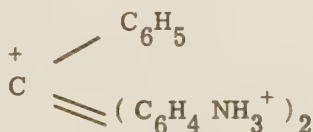
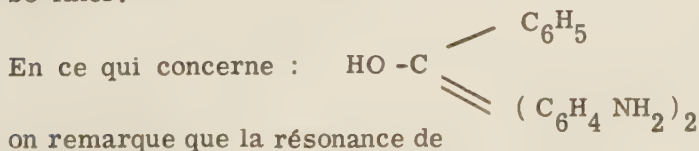
on trouve $i = 5,74$.

Les auteurs n'ont pas trouvé d'explication satisfaisante à cette anomalie.

Cependant si l'on revient au triaminophénylcarbinol il semble que l'on puisse écrire alors la formule du corps sous les deux formes mésomères I et II ce qui interprète les colorations observées par suite du phénomène de transfert de charge par résonance :



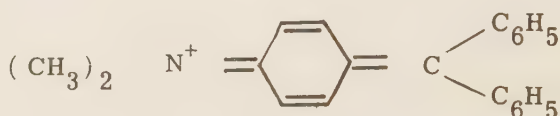
On peut d'ailleurs ajouter que s'il y avait fixation d'un troisième proton sur le groupe NH_2 dans la formule I il n'y aurait plus possibilité de résonance. Or on sait qu'une possibilité de résonance renforce toujours la stabilité d'un système, donc le troisième proton n'aura pas tendance à se fixer.



ne peut plus se faire comme avec le dérivé triaminophényl, ce qui expliquerait qualitativement que le coefficient i n'atteigne pas la valeur 6.

Ajoutons que les auteurs ont également considéré la question des empêchements stériques déjà étudiée par LEWIS (II - 12) et SZWARC (II - 38). Les trois noyaux ne peuvent être coplanaires, ce qui gêne la résonance complète entre les divers noyaux.

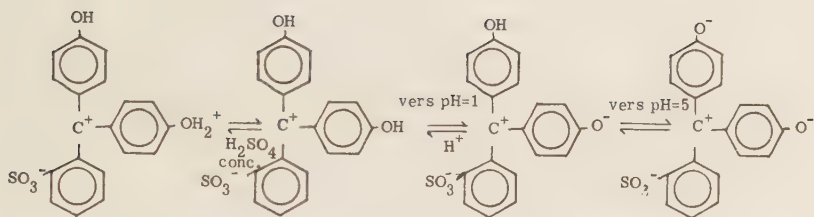
WALBA et BRANCH (II - 40) ont étudié également des ions aminés du triphénylméthane, en prenant divers solvants : chloroforme, méthanol, acide acétique. Ils ont utilisé la méthode spectrophotométrique et ont établi l'existence de formes quinoïdes telles que :



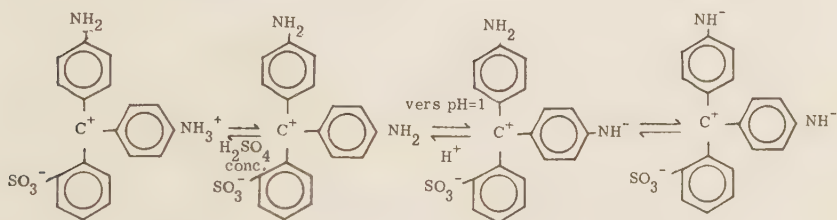
Les mêmes auteurs (II - 4) signalent pour le cation triphénylméthyle une double raie à $0,409 \mu$ et à $0,428 \mu$.

Si l'on opère dans des mélanges eau acide sulfurique, le cation triphénylméthyle peut ne se former que partiellement, c'est ce qui ressort d'un travail de LIN et DENO (non publié) signalé dans l'ouvrage de COHEN (II - 6). Ces auteurs précisent que dans l'acide à 50 %, le cation triphénylméthyle se trouve à peu près dans la proportion de 50 %

Ces divers travaux concernant les dérivés du triphénylméthane nous permettent de concevoir pour les sulfones phtaléines les structures suivantes proposées par SCHWARZENBACH (II - 34, 35, 36, 37).

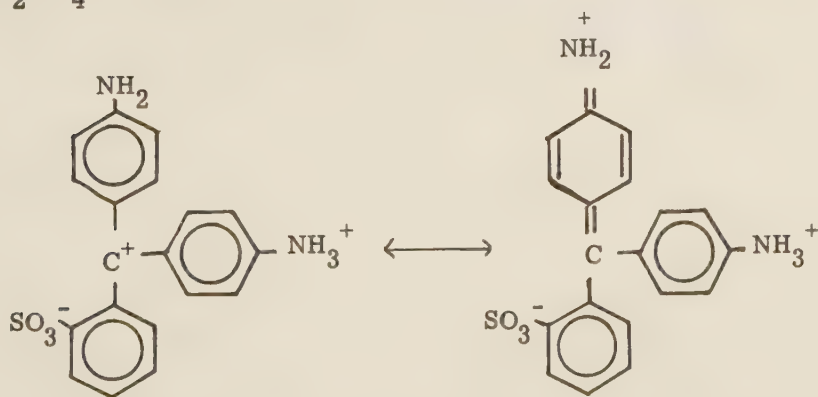


et pour les dérivés aminés :



Ces structures ont été critiquées par TCHERKESSOV (II-39). En milieu acide il admet des structures quinoïdes ; mais, comme nous l'avons fait remarquer, les deux structures doivent exister comme formes mésomères ; il n'y a donc pas opposition sur ce point entre les auteurs.

Par exemple on a la résonance suivante en milieu H_2SO_4 à 100 % :



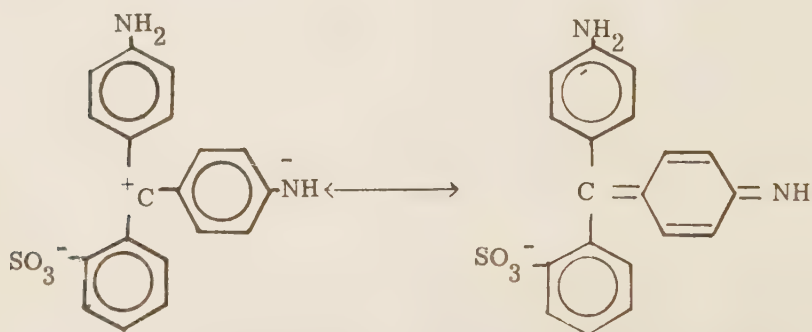
Formule proposée par
SCHWARZENBACH

Formule proposée par
TCHERKESSOV

D'autre part en milieu très acide TCHERKES-SOV admet que le groupe SO_3^- fixe un proton pour donner le groupe SO_3H . Nous retiendrons cette hypothèse par la suite.

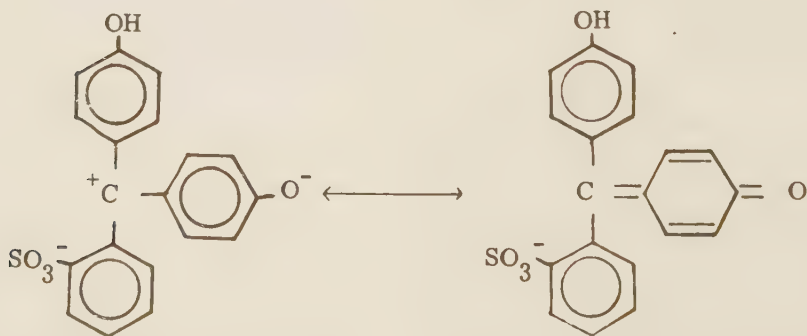
Par contre en milieu moins acide, TCHERKES-SOV n'admet pas pour les dérivés aminés l'existence d'ion NH^- , mais plutôt la structure quinone imine qui serait d'ailleurs encore une forme de résonance.

Par exemple pour le troisième dérivé on aurait :



Formule de SCHWARZENBACH Formule de TCHERKESSOV

Si la formule de SCHWARZENBACH peut soulever des objections en ce qui concerne les dérivés aminés, elle ne peut en soulever en ce qui concerne les dérivés phénoliques, comme le fait remarquer TCHERKESSOV lui-même, et la résonance se conçoit parfaitement entre les deux formes :



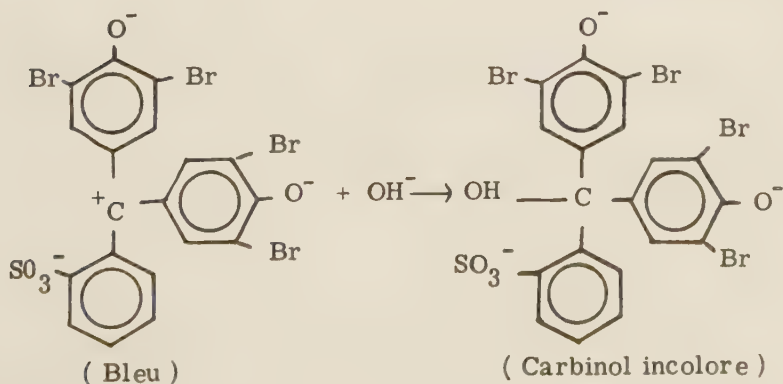
Lorsqu'on opère en milieu basique, le Bleu de Bromophénol se décolore lentement. Bien que nous n'ayons pas étudié spécialement ce problème, signalons les études faites à ce sujet. PANNEPINTO et KILPATRICK (II - 28) ont étudié la vitesse de réaction dans des milieux de pH 11 à 12; ils ont constaté que la réaction était d'ordre 1 par rapport à la concentration en OH^- .

En opérant à diverses températures, les auteurs ont pu déterminer, par l'équation d'ARRHENIUS, la valeur de l'énergie d'activation, ainsi que le facteur stérique P proposé par MOELWYN - HUGUES (II - 14).

Toutefois, en calculant alors les variations de l'énergie d'activation en fonction de la force ionique, les auteurs trouvent une variation beaucoup plus importante que la valeur expérimentale.

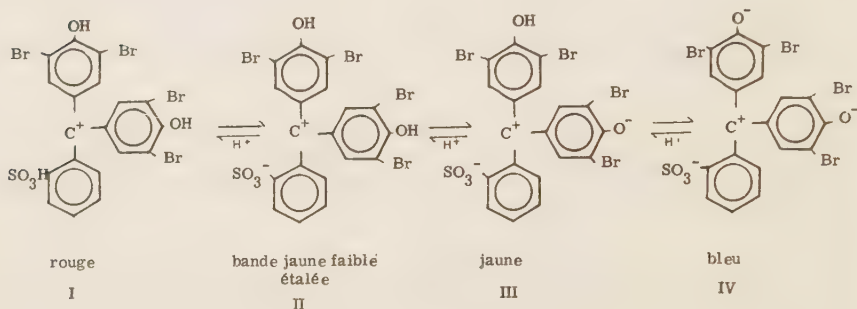
TCHERKESSOV (II - 39) a refait une étude cinétique pour diverses phthaléines et sulfones phthaléines, mais en opérant en milieu plus basique que PANNEPINTO (concentration 0,1 à 5 M en soude). L'auteur trouve que la réaction est toujours du premier ordre vis à vis de l'indicateur, mais elle n'est plus du premier ordre vis à vis de OH^- . Il propose une théorie faisant intervenir le solvant et admettant la réaction réversible, ce que d'ailleurs l'expérience ne confirme pas.

En conclusion, le mécanisme de la réaction en milieu fortement basique n'est pas complètement élucidé. Nous écrirons simplement la réaction sous la forme :

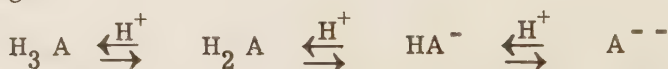


Il est entendu que cette réaction se produit à partir de $\text{pH} = 10$ et que d'autres réactions peuvent se produire au-dessus de $\text{pH} = 13$.

En conclusion, nous avons été amenés à admettre quatre formes possibles pour le Bleu de Bromophénol suivant l'acidité du milieu:



ou en abrégé :



Dans le chapitre III nous étudierons l'équilibre des formes III et IV.

Dans le chapitre IV nous compléterons l'étude de cet équilibre en admettant la transformation possible de III en lactone incolore.

Dans le chapitre V nous étudierons l'équilibre des formes I, II, III combiné avec l'existence d'une forme lactone correspondant à la structure II.

Un tableau d'équilibre de l'ensemble sera donné dans le chapitre VI.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- II - 1 - ADAMS E.Q., ROSENSTEIN L. - J. amer. chem. Soc. 1914 - 36 - 1452
- II - 2 - ANDERSON L.C. - J. amer. chem. Soc. 1935 - 57 - 1673.
- II - 3 - BERNSTEIN A. - Chem. Ztg. 1892 - 16 - 1957.
- II - 4 - BRANCH G.E.K., WALBA H. - J. amer. chem. Soc. 1954 - 76 - 1564.
- II - 5 - BURY C.R. - J. amer. chem. Soc. 1935 - 57 - 2115.
- II - 6 - COHEN S.G., STREITWIESEN A., TAFT R.W. - Progress in organic Chemistry Vol. II, Int. Pub. N.Y. 1964 (article de DENO, p. 150).
- II - 7 - COLICHMAN E.L. - J. amer. chem. Soc. 1951 - 73 - 3385.
- II - 8 - DIETHY W., DINKLAGE R. - Ber. 1929 - 62 - 1834.
- II - 9 - FRIEDLANDER W. - Ber. 1893 - 26 - 172.
- II - 10 - GILLEPOIX R.J., HUGHES E.D., INGOLD C.R. - J. chem. Soc. 1950 - 2473.
- II - 11 - HARING M.M., HELLER H.A. - J. amer. chem. Soc. 1941 - 63 - 1024.
- II - 12 - LEWIS G.N. - J. amer. chem. Soc. 1942 - 64 - 1774.
- II - 13 - MEUNIER P. - Bull. Soc. chim. 1946 - 13 - 73.
- II - 14 - MOELWYN-HUGHES E.A. - The Kinetics of reactions in solutions. Oxford Univ. Press. London 1947 2° ed.
- II - 15 - MULLIKEN R.S. - J. chem. Phys. 1939 - 7 - 14
- II - 16 - id id 1939 - 7 - 20
- II - 17 - id id 1939 - 7 - 121
- II - 18 - id id 1939 - 7 - 339
- II - 19 - id id 1939 - 7 - 353

- II - 20 - MULIKEN R.S. - J. chem. Phys. 1939 - 7 - 356
- II - 21 - id id 1939 - 7 - 364
- II - 22 - id id 1939 - 7 - 570
- II - 23 - NEWMAN M.S., DENO N.C. - J. amer. chem. Soc. 1951 - 73 - 3644.
- II - 24 - NEWMAN M.S., KRIVILA H.G., GARRETT A.B. - J. amer. chem. Soc. 1945 - 67 - 704.
- II - 25 - OLAH G.A. - J. amer. chem. Soc. 1964 - 86 - 934.
- II - 26 - OLAH G.A., PITTMAN C.U. - J. amer. chem. Soc. 1965 - 87 - 3597.
- II - 27 - OLAH G.A., BAKER E.B., COMISAROW M.B. - J. amer. chem. Soc. 1964 a - 86 - 1265.
- II - 28 - PANNEPINTO F.W., KILPATRICK M. - J. amer. chem. Soc. 1957 - 59 - 1871.
- II - 29 - RAMART-LUCAS (Mme P.) - Bull. Soc. chim. 1943 - 10 - 279.
- II - 30 - RAMART-LUCAS (Mme P.) - Bull. Soc. chim. 1934 - 1 - 1133.
- II - 31 - RAMART-LUCAS (Mme P.) - Bull. Soc. chim. 1943 - 10 - 127.
- II - 32 - RAMART-LUCAS (Mme P.) - C.R. Acad. Sci. 1939 - 208 - 1094.
- II - 33 - RAMART-LUCAS (Mme P.) - C.R. Acad. Sci. 1939 - 208 - 1312.
- II - 34 - SCHWARZENBACH G. - Helv. chim. Acta 1937 - 20 - 490.
- II - 35 - SCHWARZENBACH G. - Helv. chim. Acta 1937 - 20 - 498.
- II - 36 - SCHWARZENBACH G. - Helv. chim. Acta 1937 20 - 627.
- II - 37 - SCHWARZENBACH G. - Helv. chim. Acta 1937 - 20 - 1591.
- II - 38 - SZWARC M. - Discuss. Faraday Soc. - 1947 -2 -42.
- II - 39 - TCHERKESSOV A.I. - J. anal. Chem. (U.R.S.S.) 1962 - 17 - 652.
- II - 40 - WALBA H., BRANCH G.E.K. - J. amer. chem. Soc. 1951 - 73 - 3341.
- II - 41 - WHITE E.C., ACREE S.F. - J. amer. chem. Soc. 1919 - 41 - 1293.
-

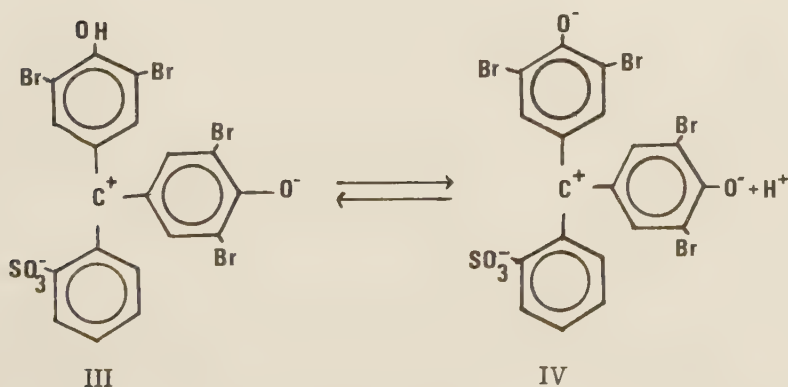
CHAPITRE III

PREMIERES ETUDES DU BLEU DE BROMOPHENOL

EN MILIEU DE pH 3 à 5

I - GENERALITES -

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, nous admettons provisoirement l'existence des deux formes III et IV, entre lesquelles existe l'équilibre :



que nous désignerons respectivement pour simplifier par HA^- et A^{--} et nous nous proposons d'étudier l'équilibre :



La forme III (jaune) est caractérisée par un maximum d'absorption pour $\lambda = 0,415 \mu$ alors que la forme IV (bleu - violet) est caractérisée par un maximum d'absorption pour $\lambda = 0,590 \mu$

Le pK_3 correspondant à l'équilibre HA^- / A^{--} se définit par :

$$K_3 = \frac{f_2 [A^{--}] [H^+]}{f_1 [HA^-]} \quad (1) \text{ III}$$

f_1 et f_2 étant les coefficients d'activité respectifs de HA^- et de A^{--} .

Cet équilibre a été étudié par KILPATRICK (III - 6). L'auteur a opéré dans des tampons acide benzoïque, benzoate de sodium. Il a utilisé une méthode colorimétrique assez simple mais dont la précision est peut-être discutable.

Nous exposons dans ce chapitre les mesures que nous avons refaites à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur et en utilisant un tampon au citrate qui encadre beaucoup mieux la zone intéressante.

Notons enfin que Mme RAMART-LUCAS avait étudié les spectres d'absorption du bleu de bromophénol en solutions diverses mais sans en tirer de conclusions quantitatives (III - 8).

Ce spectre a été réétudié par FRANGLEN (III - 4) qui trouve un maximum d'absorption pour $\lambda = 0,595 \mu$

II - PROGRAMME DES EXPERIENCES -

A) Mode de confection des liqueurs .

Toutes les solutions sont faites avec de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air.

a - Solutions de base.

- Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %

Bleu de bromophénol (produit R. A. L. KUHLMANN) - 0,10 g
Alcool à 95 c q.s.p. dissolution parfaite ; environ 3 cm³
Eau distillée q.s.p. 100 cm³

- H Cl N

Fabriqué à partir de Titrisol MERCK

- Soude N

Fabriquée à partir de lessive de soude.

Elle est exactement ajustée à l'acide après dosage en présence d'hélianthine.

b - Conditions adoptées .

La concentration choisie en bleu de bromophénol est : $9 \cdot 10^{-3}$ g/l (pour utiliser au mieux les possibilités de l'enregistrement).

La solution support est la solution tampon N°15 citrate de sodium I, d'après SORENSEN, rapportée dans les tables scientifiques GEIGY (III - 5), dont les marges de pH vont de 2,2 à 4,8. Elle est réalisée suivant les pH en mélangeant deux solutions de base :

- Solution A : Citrate disodique 0,1 molaire

- Solution B : H Cl N / 10

Les tables scientifiques GEIGY donnent la composition des mélanges pour l'obtention des différents pH. Nous avons réalisé les solutions A et B en introduisant dans chacune d'elles du bleu de bromophénol à la concentration de $9 \cdot 10^{-3}$ g/litre.

- Solution A₁

Citrate disodique 0,1 molaire à $9 \cdot 10^{-3}$ g/litre de bleu de bromophénol

{	Acide citrique (1 H ₂ O)	21 g
	NaOH N	200 cm ³
	Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %	9 cm ³
	Eau distillée	q.s.p. 1000 cm ³

- Solution B₁

H Cl N/10 à $9 \cdot 10^{-3}$ g/litre de bleu de bromophénol

{	H Cl N	100 cm ³
	Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %	9 cm ³
	Eau distillée	q.s.p. 1000 cm ³

Quelles que soient les quantités prises de A₁ et B₁, le mélange obtenu aura toujours une concentration en bleu de bromophénol de $9 \cdot 10^{-3}$ g/litre. Les mesures au spectrophotomètre sont faites en prenant comme solution de référence une

solution de tampon N° 15 GEIGY à un pH 4 (milieu de la gamme envisagée).

$$\left. \begin{array}{l} A = 27,9 \text{ cm}^3 \\ B = 22,1 \text{ cm}^3 \end{array} \right\} \text{ pour } 50 \text{ cm}^3 \text{ de solution}$$

Le zéro de l'appareil est fait avec cette solution.

Nous avons préparé 50 cm³ de chaque solution étudiée. Le pH retenu est celui mesuré au pH mètre RADIOMETER à 25° après confection des solutions.

c - Tableau de la composition des mélanges étudiés.

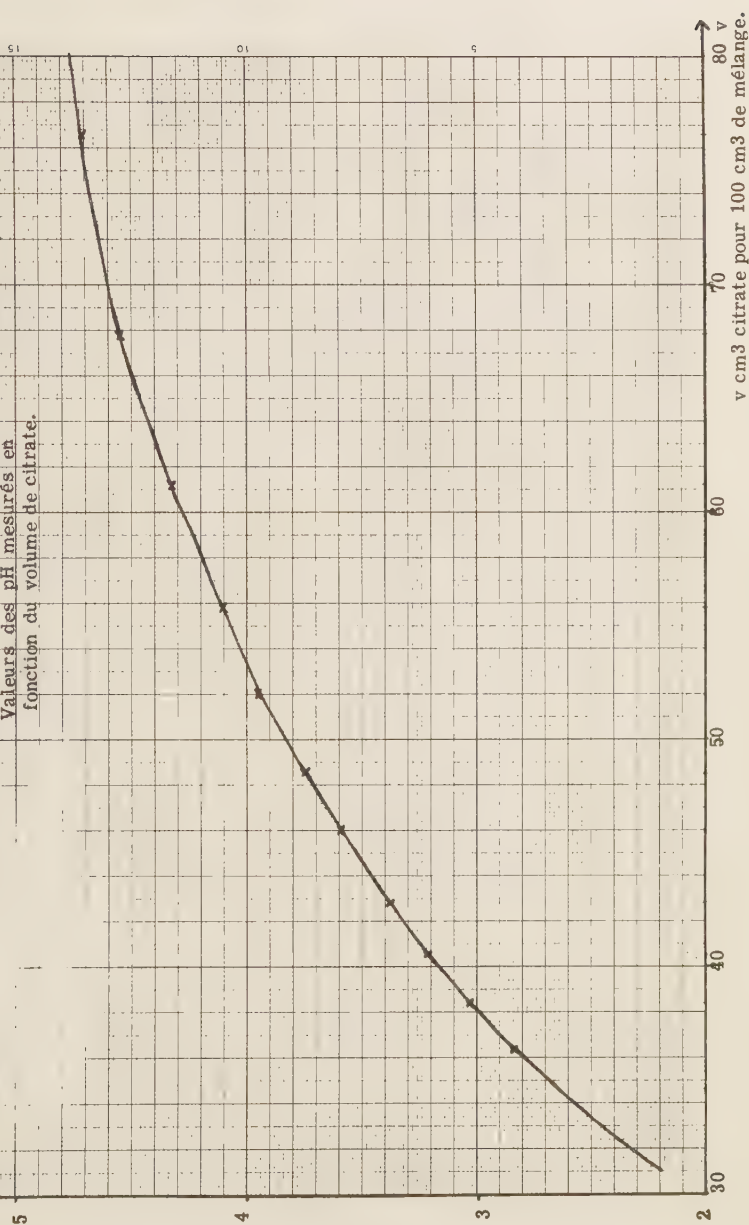
Tableau 1 - III

Solution A en cm ³ pour 100 cm ³ de mélange d'après les tables GEIGY	Solution A ₁ en cm ³ pour 50 cm ³ de mélange	Solution B ₁ en cm ³ pour 50 cm ³ de mélange	pH théorique (GEIGY)	pH mesuré
36,4	18,2	31,8	2,6	2,84
38,4	19,2	30,8	2,8	3,03
40,5	20,25	29,75	3	3,22
42,8	21,4	28,6	3,2	3,38
46	23	27	3,4	3,59
48,5	24,25	25,75	3,6	3,75
52	26	24	3,8	3,95
55,8	27,9	22,1	4	4,11
61,2	30,6	19,4	4,2	4,33
67,8	33,9	16,1	4,4	4,52
76,6	38,3	11,7	4,6	4,71
88,2	44,1	5,9	4,8	4,92

Les résultats sont reportés Fig. 1 - III

Figure 1 - III - Tampon au citrate disodique.

Valeurs des pH mesurés en
fonction du volume de citrate.



III - DETERMINATION DES FORCES IONIQUES DES SOLUTIONS ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE.

L'équation (1) III

$$K_3 = \frac{f_2 [A^{--}] [H^+]}{f_1 [HA^-]}$$

nous montre qu'il est nécessaire pour les calculs de connaître les coefficients d'activité f_1 et f_2 de HA^- et A^{--} ou plus exactement le quotient :

$$f = \frac{f_2}{f_1} \quad (2) \text{ III}$$

Pour cela il faudra connaître la force ionique :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (3) \text{ III}$$

c_i : concentration ionique de l'un des ions du mélange.

Z_i : valence de cet ion.

Or le tampon étant en somme un citrate disodique acidifié par HCl , il contiendra outre les ions Na^+ et Cl^- , des molécules d'acide citrique non dissocié (désigné par H_3X pour rappeler qu'il s'agit d'un triacide), des ions H_2X^- et des ions HX^{--} . On aura donc :

$$\mu = \frac{1}{2} \left[[Na^+] + [Cl^-] + [H_2X^-] + 4 [HX^{--}] \right] \quad (4) \text{ III}$$

avec : $[Na^+] = 0,2 \times \frac{v}{100}$ v = volume de solution de citrate pour 100cm³ de mélange.

$$[Cl^-] = 0,1 \times \frac{100 - v}{100}$$

$$[H_3X] + [H_2X^-] + [HX^{--}] = 0,1 \times \frac{v}{100}$$

Or en désignant par K'_1 et K'_2 les constantes de dissociation de l'acide citrique et par f'_1 et f'_2 les coefficients d'activité des ions H_2X^- et HX^{--} on a :

$$\frac{[\text{H}_2\text{X}^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{X}]} = \frac{\text{K}_1'}{f_1'}$$

$$\text{et } \frac{[\text{HX}^{--}] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{X}^-]} = \text{K}_2' \frac{f_1'}{f_2'} = \frac{\text{K}_2'}{f'}$$

en posant $\frac{f_2'}{f_1'} = f'$

$$\text{d'où } [\text{H}_2\text{X}^-] = \frac{0,1 \text{ v}}{100} \times \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+] f_1'}{\text{K}_1'} + \frac{\text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'}}$$

$$\text{et } [\text{HX}^{--}] = \frac{0,1 \text{ v}}{100} \times \frac{\frac{\text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'}}{1 + \frac{[\text{H}^+] f_1'}{\text{K}_1'} + \frac{\text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'}}$$

d'où en reportant ces résultats dans (4) III

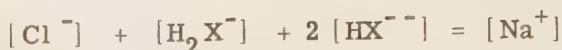
$$\mu = \frac{0,1}{2} \left[1 + \frac{\text{v}}{100} + \frac{\text{v}}{100} \times \frac{1 + \frac{4 \text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'}}{\frac{[\text{H}^+] f_1'}{1 + \frac{[\text{H}^+] f_1'}{\text{K}_1'} + \frac{\text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'}}} \right] \quad (5) \text{ III}$$

On pourrait calculer $[\text{H}^+]$ en fonction de v en utilisant la relation suivante facile à établir :

$$\text{v} = \frac{100}{\quad} \quad (6) \text{ III}$$

$$2 - \frac{\frac{\text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'} - \frac{[\text{H}^+] f_1'}{\text{K}_1'}}{1 + \frac{[\text{H}^+] f_1'}{\text{K}_1'} + \frac{\text{K}_2'}{[\text{H}^+] f'}}$$

Cette relation s'établit en tenant compte de la neutralité électrique :



(On néglige les ions H^+ et OH^-)

Mais il est plus simple et d'ailleurs bien suffisant, puisque les coefficients d'activité sont des termes correctifs, de prendre pour $[\text{H}^+]$ les valeurs mesurées au pH mètre et de reporter dans (5) III les valeurs de v et de $[\text{H}^+]$. La correspondance entre v et $[\text{H}^+]$ est reportée dans la figure 1 chapitre III.

On prendra pour K_1' et K_2' les valeurs données par ROBINSON R.A. et STOKES R.H. (III - 9) :

$$K_1' = 7,4 \times 10^{-4} \qquad K_2' = 1,74 \times 10^{-5}$$

Les coefficients d'activité f_1' et f_2' des ions H_2X^- et

HX^{--} sont ceux donnés par KOLTHOFF (III - 7) ; ils sont basés sur la formule de DEBYE - HUCKEL (III - 3).

$$\log f_2 = - \frac{0,51 Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,33 a \sqrt{\mu}} \qquad (7) \text{ III}$$

avec pour H_2X^- : $Z = 1$ et $a = 3,5$

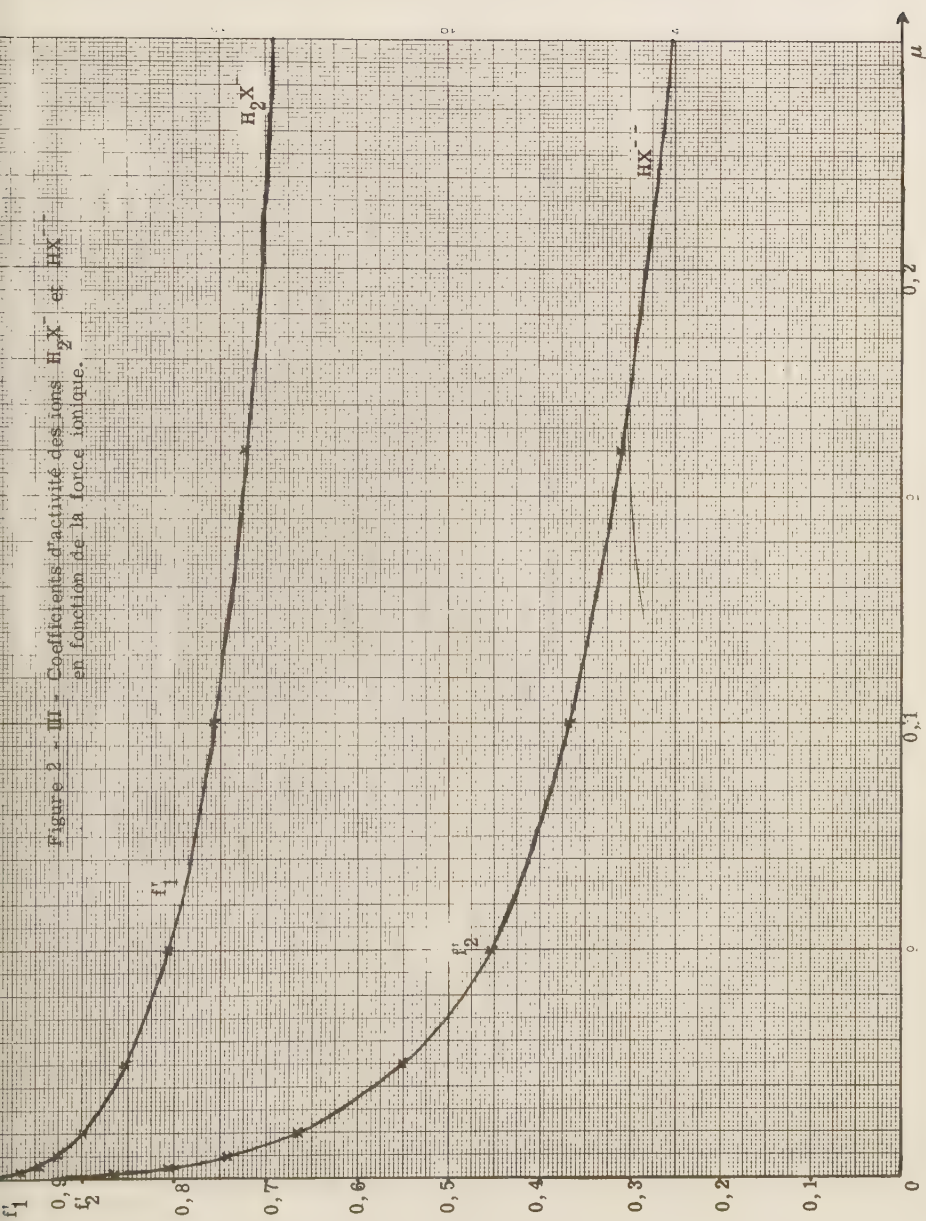
pour HX^{--} : $Z = 2$ et $a = 4,5$

Les valeurs de f_1' et f_2' sont reportées Figure 2 - III.

On remarquera que pour déterminer μ il faudrait déjà connaître f_1' et f_2' . On opérera par approximations successives, en choisissant arbitrairement une valeur moyenne de μ (0,08) ce qui entraîne :

$$f_1' = 0,77 \qquad f_2' = 0,40$$

On en déduit μ d'après (5) III et on recommence le calcul en prenant pour μ la valeur ainsi trouvée.



Le tableau des valeurs de μ , auxquelles nous avons été conduits par cette méthode est reproduit ci-après (Tableau 2-III). Ce tableau comporte les valeurs de f_1 et f_2 pour les ions du colorant ainsi que les valeurs de :

$$f = \frac{f_2}{f_1} \quad (8) \text{ III}$$

Nous avons admis pour cela la formule (7) III en prenant pour a les valeurs correspondantes des dérivés phénoliques à plusieurs noyaux ; c'est-à-dire pour :

$$\text{HA}^- \quad a = 8$$

$$\text{A}^{--} \quad a = 7$$

A l'aide de ce tableau nous avons tracé la courbe figure 3 - III qui donne les valeurs de f en fonction de pH ainsi que la valeur du produit :

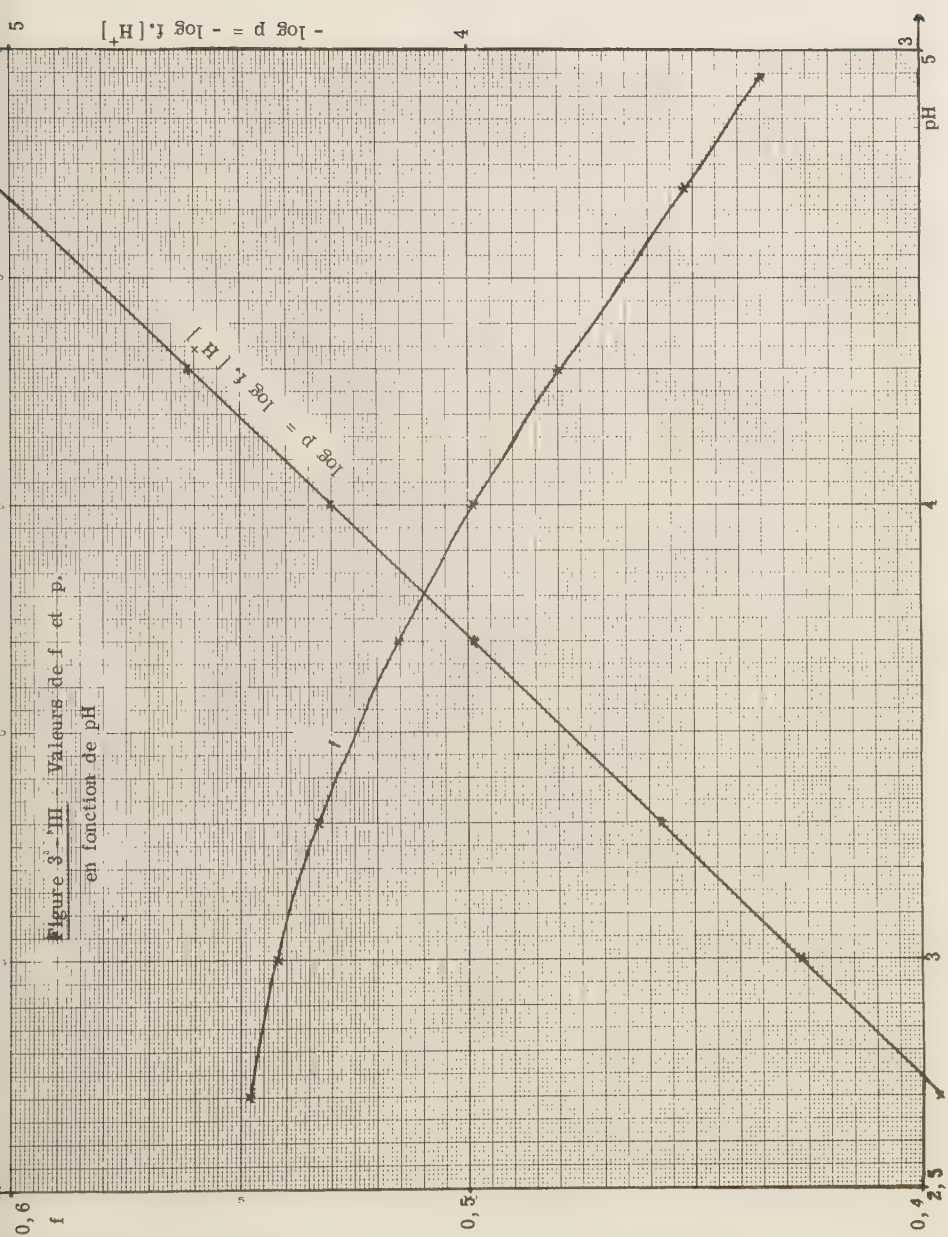
$$p = f \times [\text{H}^+] \quad (9) \text{ III}$$

qui sera utilisé par la suite (nous avons représenté la valeur $-\log f [\text{H}^+]$ car cette courbe est presque rectiligne).

Tableau des coefficients d'activité et des valeurs du produit

$$f \cdot [\text{H}^+] = p \quad \text{--- Tableau 2-III}$$

pH	2,7	3	3,3	3,7	4	4,3	4,7	4,92
H^+	5.10^{-3}	10^{-3}	5.10^{-4}	2.10^{-4}	10^{-4}	5.10^{-5}	2.10^{-5}	$1,21.10^{-5}$
μ	0,074	0,08	0,087	0,103	0,122	0,15	0,205	0,225
$\sqrt{\mu}$	0,272	0,283	0,295	0,321	0,35	0,388	0,452	0,492
f_1	0,830	0,827	0,825	0,815	0,810	0,800	0,785	0,781
f_2	0,455	0,450	0,440	0,421	0,405	0,382	0,354	0,345
$\log f$	-0,261	-0,266	-0,275	-0,288	-0,302	-0,319	-0,346	-0,355
f	0,548	0,542	0,535	0,516	0,499	0,480	0,451	0,442
$\log p$	2,961	3,266	3,575	3,988	4,302	4,619	5,046	5,275



IV - RESULTATS DES EXPERIENCES ET CALCULS PRE-LIMINAIRES -

Nous avons enregistré les densités optiques et constaté à la précision du tracé qu'il semblait exister un point isobestique à $\lambda = 0,490\mu$
 $D = 0,11$

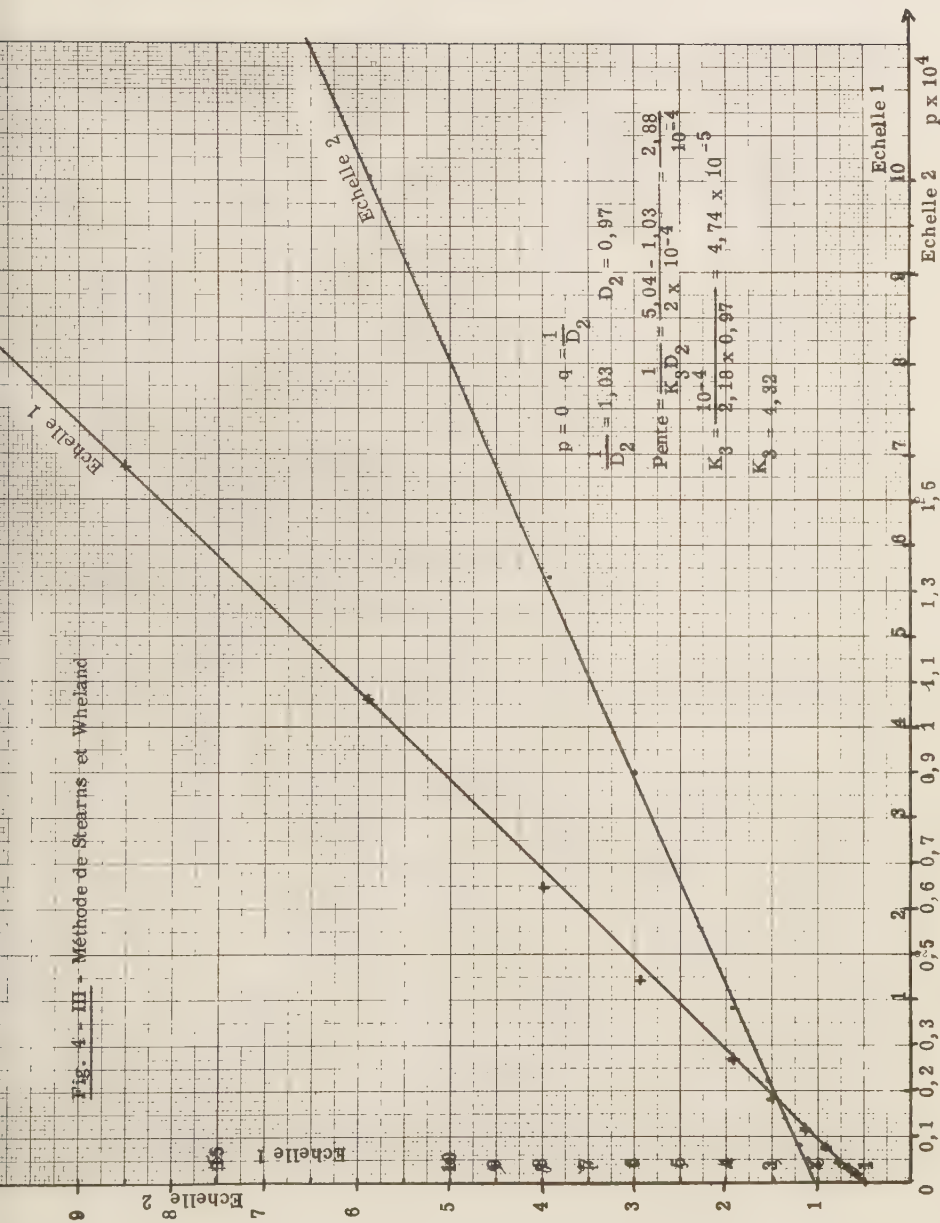
Nous avons déterminé les densités optiques pour $\lambda = 0,590\mu$.

Le tableau ci-après (Tableau 3 - III) donne les valeurs de D en fonction du pH ainsi que les valeurs de f et celles de $p - f |H^+|$ lues sur le graphique (figure 3 - III) ainsi que $q = \frac{1}{D}$.

Tableau 3 - III

pH	2,84	3,03	3,22	3,38	3,59	3,75	3,95	4,11	4,33	4,52	4,71	4,92
100 L	5,9	8,5	12,5	17	26	33,4	44	54,5	65	75	84	90
f	0,545	0,541	0,5365	0,530	0,521	0,513	0,502	0,492	0,478	0,4655	0,451	0,442
$p \times 10^4$	7,85	5,03	3,24	2,21	1,335	0,912	0,564	0,384	0,225	0,141	0,0879	0,0535
q	17	11,8	8	5,87	3,85	2,99	2,27	1,835	1,54	1,34	1,19	1,11

Fig. 4 - III - Méthode de Stearns et Wheland



Pour l'interpolation et la détermination de D_2 nous avons tracé pour les dernières valeurs un graphique à échelle plus grande et pour les calculs nous avons utilisé la méthode des moindres carrés dont nous reportons un exemple de calculs au chapitre IV. On trouve pour pente :

$$\frac{1}{K_3 D_2} = \frac{2,18}{10^{-4}} \text{ d'où } K_3 = \frac{10^{-4}}{2,18 \times 0,97} = 4,74 \times 10^{-5}$$

$$pK_3 = 4,32$$

On remarquera que nous avons tracé deux graphiques :

- le premier à grande échelle, mais ne comportant pas tous les points.
- le deuxième à échelle plus petite et dans lequel de nombreux points s'accablent vers l'origine.

Si l'on utilise la méthode des moindres carrés (voir chapitre IV) on trouve que la droite passe plutôt au-dessus des points de forte abscisse : ceci sera interprété ultérieurement.

V - PREMIERE METHODE GRAPHIQUE -

A partir du tableau précédent (Tableau 3 - III) dressons le tableau des valeurs de :

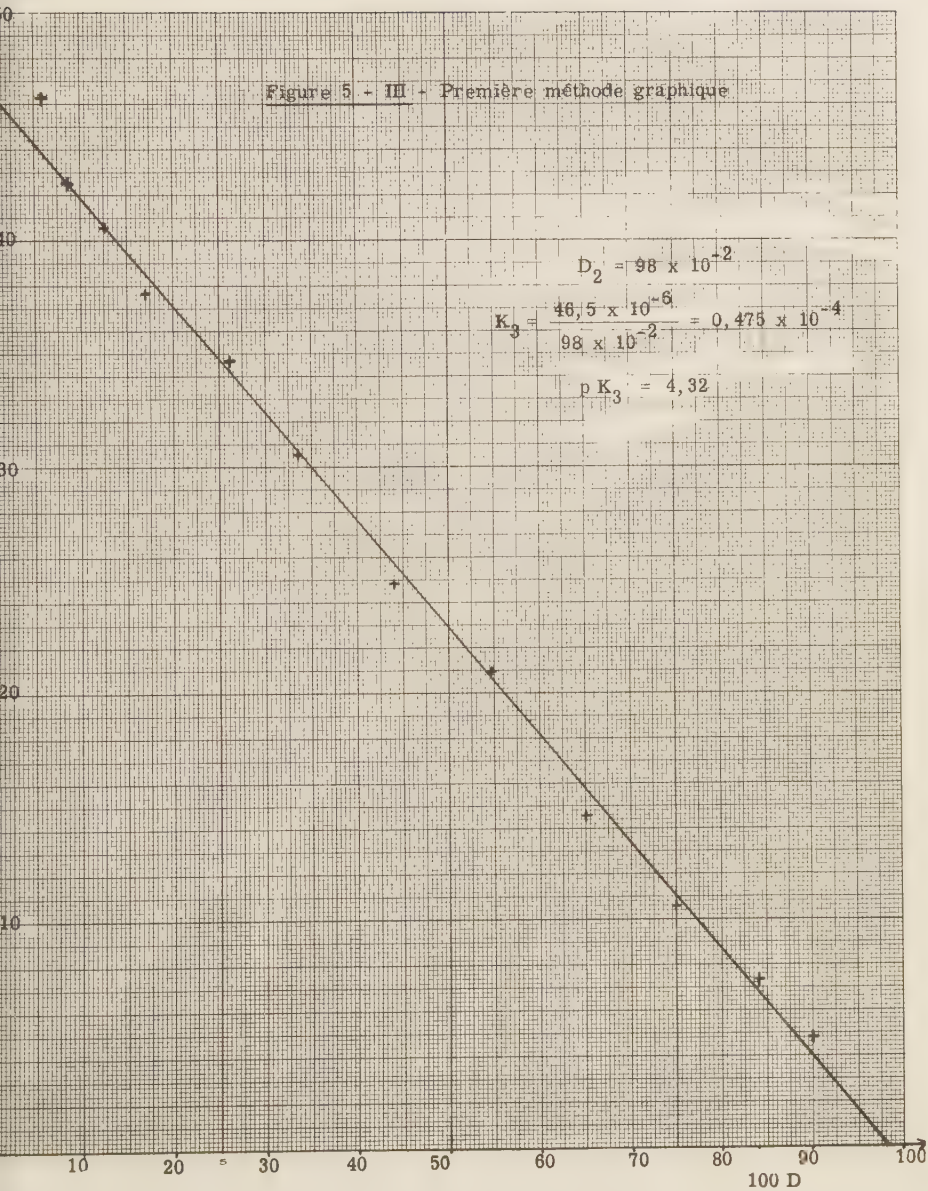
$$R = D \cdot f [H^+] = D \cdot p, \text{ en fonction de } D \text{ (Tableau 4-III)}$$

Tableau 4 - III

pH	2,84	3,03	3,22	3,38	3,59	3,75	3,95	4,11	4,33	4,52	4,71	4,92
100 D	5,9	8,5	12,5	17	26	33,4	44	54,5	65	75	84	90
$10^6 R$	46,3	42,7	40,5	37,6	34,7	30,5	24,8	20,9	14,6	10,6	7,38	4,81

$\times 10^6$

Figure 5 - III - Première méthode graphique



Traçons le graphique représentant R en fonction de D (figure 5 - III).

On trouve : $D_2 = 98 \times 10^{-2}$

et : $K_3 = \frac{46,5 \times 10^{-6}}{98 \times 10^{-2}} = 0,475 \times 10^{-4}$

soit : $pK_3 = 4,32$

Le résultat est donc le même que précédemment, mais les points sont espacés assez régulièrement sur le graphique et le tracé est donc plus précis et plus facile.

VI - EMPLOI DE LA RELATION HOMOGRAPHIQUE.

Choisissons $p_0 = 0,0535 \cdot 10^{-4}$

et $D_0 = 0,9$ (mesure au pH le plus élevé)

On peut alors dresser le tableau des valeurs :

$u = p - p_0$ et $v = D - D_0$

ainsi que $\frac{1}{u}$ et $\frac{1}{v}$. (Tableau 5 - III)

Tableau 5 - III

pH	2,84	3,03	3,22	3,38	3,59	3,75	3,95	4,13	4,33	4,52	4,71	4,92
$10^4 p$	7,85	5,03	3,24	2,21	1,335	0,912	0,564	0,384	0,225	0,141	0,0879	0,0535
$10^2 D$	5,9	8,5	12,5	17	26	33,4	44	54,5	65	75	84	90
$10^4(p-p_0)=10^4 u$	7,80	4,98	3,19	2,157	1,282	0,859	0,511	0,331	0,1715	0,0875	0,0344	0
$10^2(D-D_0)=10^2 v$	-84,1	-81,5	-77,5	-73	-64	-56,6	-46	-35,5	-25	-15	-6	0
$\frac{1}{u}$	1282	2008	3130	4636	7800	11640	19570	30210	58300	114290	290690	
$\frac{1}{v}$	-1,189	-1,227	-1,290	-1,370	-1,563	-1,767	-2,174	-2,817	-4,0	-6,66	-16,66	

- 1ère méthode :

Traçons le graphique donnant $\frac{1}{v}$ en fonction de $\frac{1}{u}$ (figure 6-III).

On obtient une droite dont l'abscisse à l'origine est :

$$- \frac{1}{K_3 + p_0} = -19300$$

et l'ordonnée à l'origine est :

$$- \frac{1}{D_0 - D_1} = -1,11$$

$$\text{D'où } K_3 + p_0 = 5,18 \cdot 10^{-5}$$

$$K_3 = 5,18 \cdot 10^{-5} - 0,53 \cdot 10^{-5} = 4,65 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{d'où } pK_3 = 4,33$$

$$D_0 - D_1 = \frac{1}{1,11} = 0,90$$

$$D_1 = D_0 - 0,90 = 0$$

En reportant dans la relation fondamentale :

$$D_2 = \frac{D (K_3 + p)}{K_3} = \frac{pD_1}{K_3}$$

$$\text{On a } D_2 = \frac{D (p + K_3)}{K_3}$$

On pourra donc obtenir D_2 . La moyenne des valeurs de D_2 est 0,97.

- 2ème méthode :

On porte sur deux axes Ou et Ov , les valeurs $OA = u$ et $OB = v$. On joint AB (Figure 7 - III).

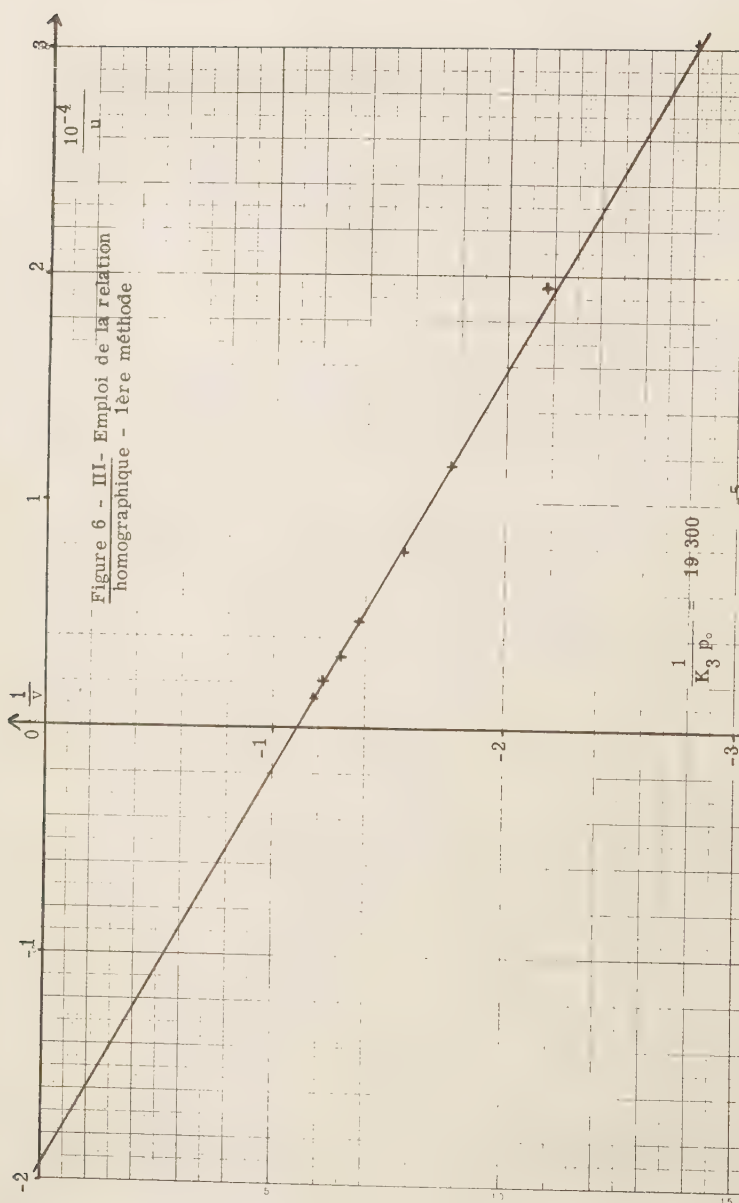


Figure 6 - III- Emploi de la relation
homographique - 1ère méthode

$$\frac{1}{K_3 p_0} = 19.300$$

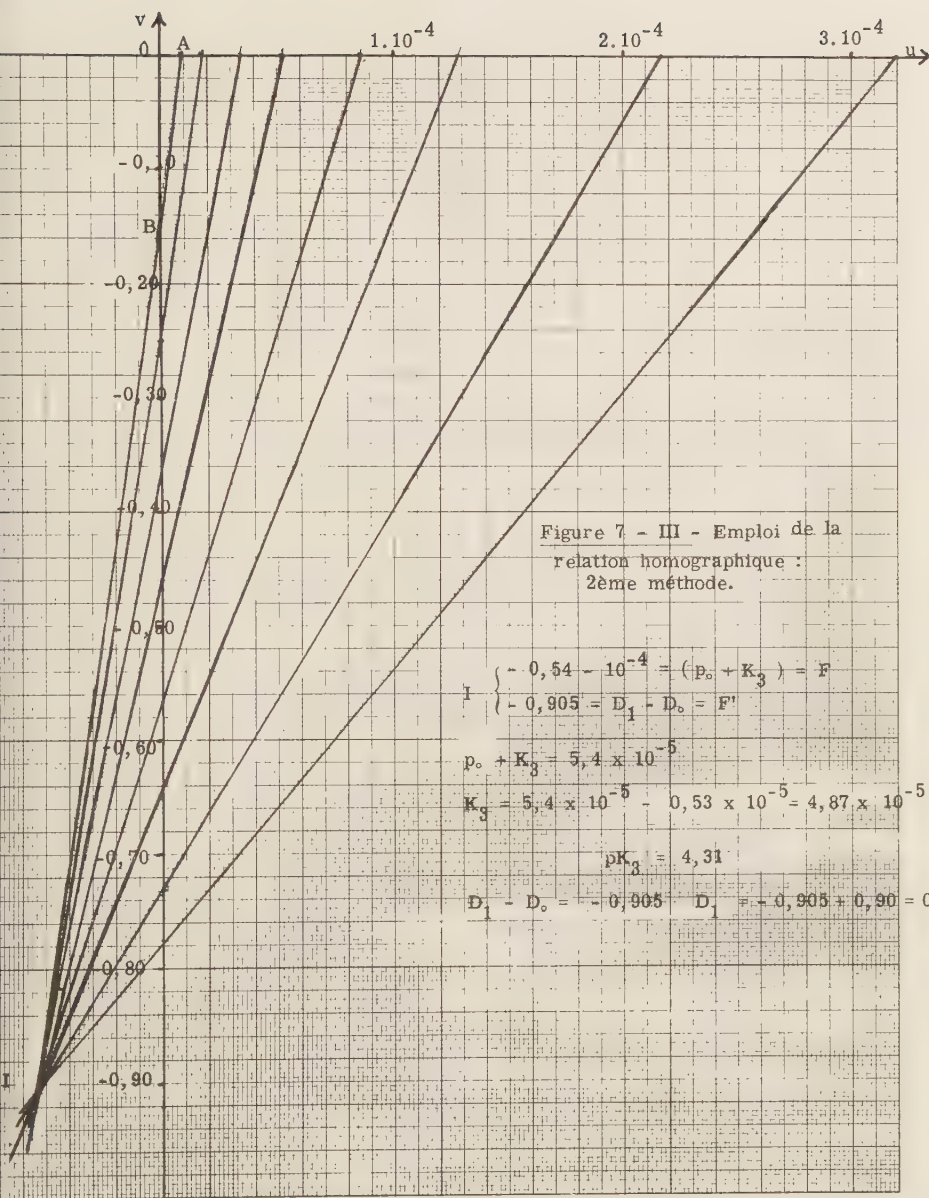
$$K_3 + p_0 = 5,18 \times 10^{-5}$$

$$K_3 = 5,18 \times 10^{-5} - 0,53 \times 10^{-5} = 4,65 \times 10^{-5}$$

$$p K_3 = 4,33$$

$$\frac{1}{D_0 - D_1} = 1,11$$

$$D_0 - D_1 = 0,90$$



Les droites doivent former un faisceau passant par I de coordonnées :

$$F = - (p_0 + K_3) = - 0,54 \times 10^{-4}$$

$$F' = (D_1 - D_0) = - 0,905$$

On vérifie également que $D_1 = - 0,905 + 0,900 \neq 0$

On trouve alors $K_3 = 4,87 \times 10^{-5}$

et $pK_3 = 4,31$

En utilisant comme précédemment la formule :

$$D_2 = \frac{D(p + K_3)}{K_3}$$

On obtient pour valeur moyenne : $D_2 = 0,98$

VII - CALCUL DE L'ABSORPTION SPECIFIQUE MOLAIRE ϵ .

Pour A^{--} et $\lambda = 0,590 \mu$, l'épaisseur traversée est 1 cm.

La concentration en colorant est $C = 9 \times 10^{-3}$ gramme/litre.

La masse moléculaire du bleu de bromophénol est $M = 688$.

Donc la concentration molaire est c :

$$c = \frac{9 \times 10^{-3}}{688}$$

Comme $D_2 = 0,975$ (valeur moyenne)

$$\epsilon = \frac{D}{c} = \frac{0,975 \times 688}{9 \times 10^{-3}} = 7,4 \times 10^4$$

soit $\log \epsilon = 4,86$.

Ce qui est en bon accord avec la valeur donnée par FRANGLEN (III - 4) : $\log \epsilon = 4,82$.

Signalons que BRAUDE (III - 1) a proposé une formule semi-empirique permettant de calculer ϵ (III - 2).

$$\epsilon = 0,87 \times 10^{20} P a$$

P = probabilité de transition.
a = section d'encombrement de la molécule en cm².

Pour trois noyaux, la section d'encombrement est environ 10 Å² soit 10⁻¹⁵ cm².

En admettant P = 0,9 on trouve :

$$\epsilon = 0,87 \times 10^{20} \times 0,9 \times 10^{-15} = 7,83 \times 10^4$$

ce qui est bien l'ordre de grandeur de la valeur trouvée par l'expérience.

VIII - CONCLUSIONS -

Ainsi que nous l'avions fait remarquer, l'existence du point isobestique est au début des expériences à peu près vérifiée, quoique de façon douteuse, l'épaisseur du trait pouvant masquer une différence relative de 5 à 10 % sur D (Figure 8 - III).

Mais si l'on étudie les solutions au bout de quelques jours, on se rend compte que le point isobestique disparaît. On note que pour la longueur d'onde 0,490μ, correspondant à ce point, il y a diminution d'absorption pour les courbes à bas pH et augmentation pour les courbes à pH élevé. (Figure 9 - III).

En même temps les densités optiques correspondant à 0,590μ varient dans le même sens (diminution pour les faibles pH, augmentation pour les pH élevés).

Ces remarques nous ont amenés à reconsidérer le problème et nous ont conduits à l'hypothèse de l'existence d'un autre individu en équilibre avec HA⁻ et A²⁻. Cette hypothèse et ses vérifications feront l'objet du chapitre IV.

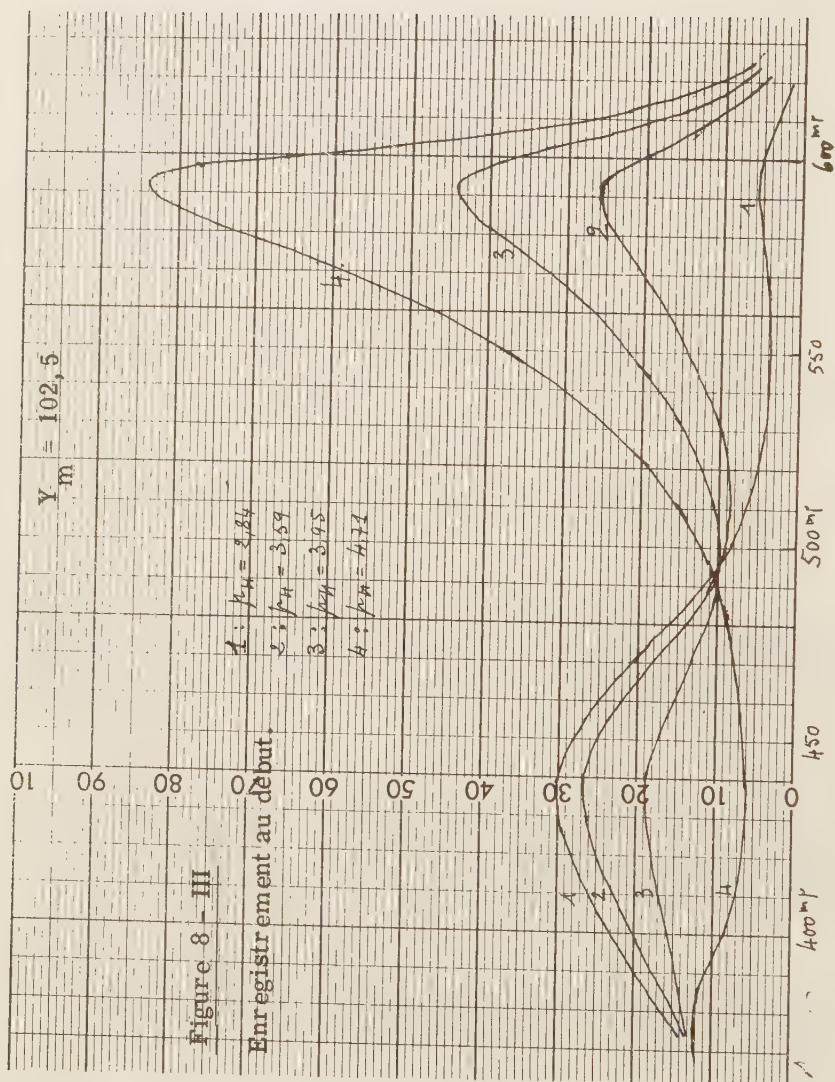
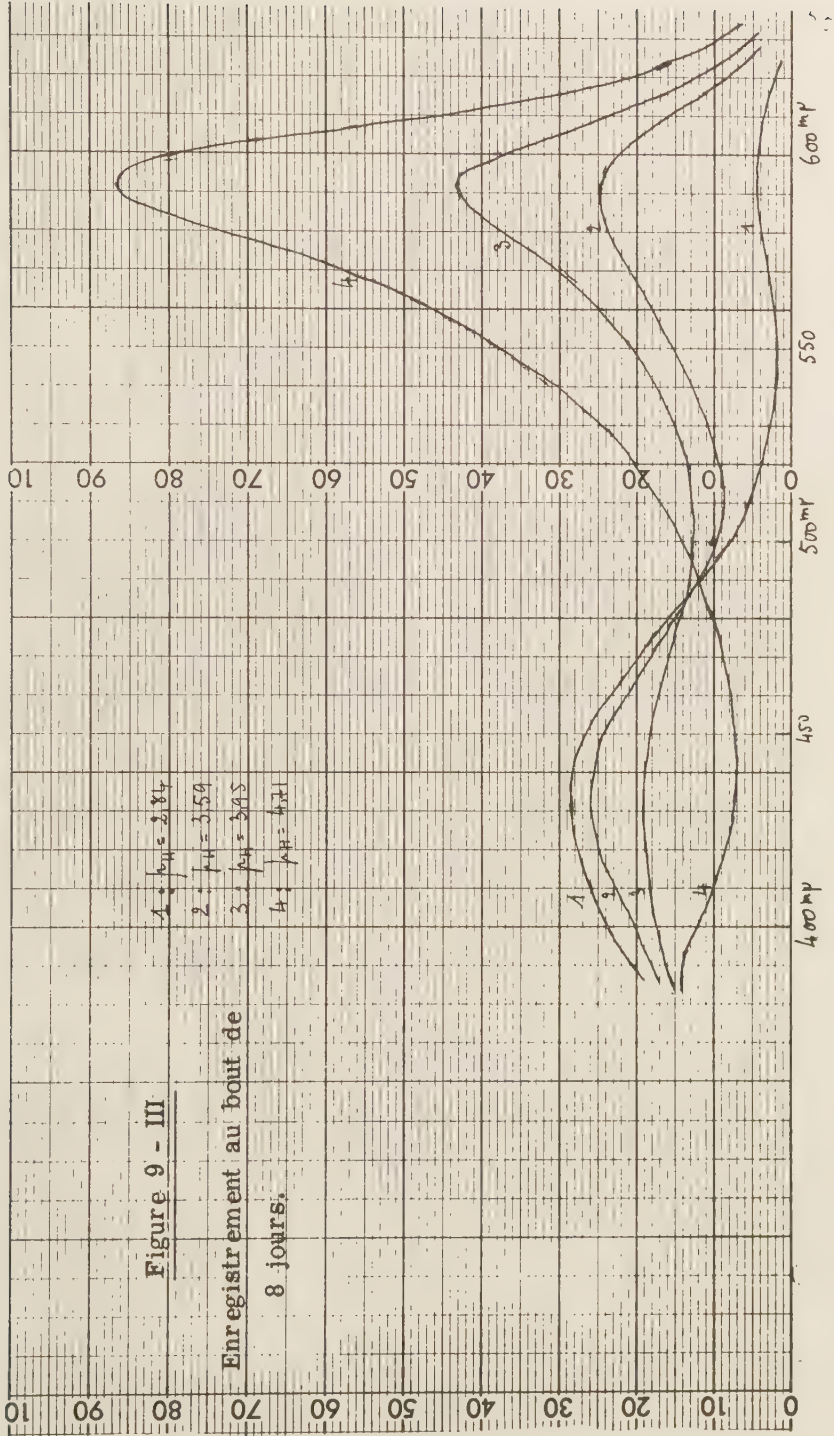


Figure 9 - III

Enregistrement au bout de
8 jours.

- 1 : $f_H = 2.84$
- 2 : $f_H = 3.59$
- 3 : $f_H = 3.95$
- 4 : $f_H = 4.21$



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- III - 1 - BRAUDE E.A. - Nature, 1945, 155, 753.
- III - 2 - BRAUDE E.A., NACHOD F.C. - Determination of organic structures by physical Methods. Ac. Press Inc. New-York 1955.
- III - 3 - DEBYE P., HUCKEL E. - Physik. Z. 1923, 24, 185.
- III - 4 - FRANGLEN G.T., MARTIN N.H. - Biochem. J., 1954, 57, 626.
- III - 5 - GEIGY - Tables Scientifiques 6° Ed., p. 320.
- III - 6 - KILPATRICK M. - J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2048.
- III - 7 - KOLTHOFF - Treatise on Analytical chemistry, Vol. 1, 1959.
- III - 8 - RAMART-LUCAS (Mme P.) - Bull. Soc. chim., 1943, 10, 279.
- III - 9 - ROBINSON R.A., STOKES R.H. - Electrolyte Solutions, Butherworth London 1955.

C H A P I T R E I V

ETUDE DE LA DESHYDRATATION DE LA FONCTION
ALCOOL DU BLEU DE BROMOPHENOL, EN RELATION
AVEC LA DISSOCIATION DE LA PREMIERE FONCTION PHENOL

I - GENERALITES -

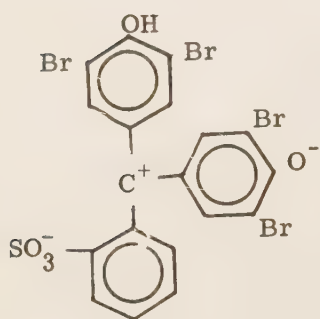
Lors de notre étude sur l'équilibre de dissociation de la première fonction phénol du bleu de bromophénol, sujet du chapitre précédent, nous avons refait au bout d'un certain nombre de jours nos mesures au spectrophotomètre. Nous avons alors constaté une évolution des densités optiques avec le temps. De plus nous n'obtenions plus de point isobestique. Ceci nous conduisit à envisager l'apparition dans nos solutions d'une forme chimique supplémentaire et la mise en jeu d'une réaction lente et réversible.

Dans ce chapitre nous nous sommes proposés d'étudier la cinétique de cette réaction, en relation avec la dissociation de la première fonction phénol.

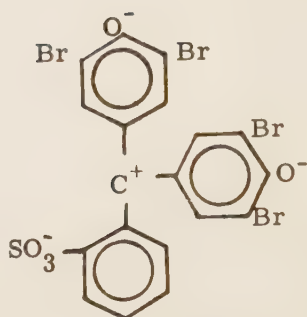
II - THEORIE -

Outre les formes III

et IV



(colorée en jaune)



(colorée en bleu)

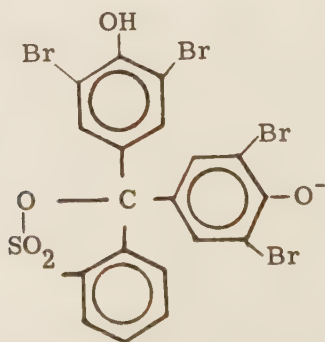
que nous avons désignées respectivement par :

 HA^-

et

 A^{--}

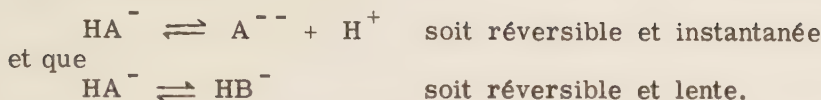
supposons l'existence de la forme lactone VI : isomère de III.



VI

que nous désignerons par HB^- .

Admettons que la réaction :



Soient x , y , z , les concentrations respectives de HA^- , A^{--} et HB^- .

Soit c la concentration totale en colorant :

$$c = x + y + z \quad (1) \text{ IV}$$

$$\frac{dz}{dt} = -k_1 z + k_2 x \quad (2) \text{ IV}$$

k_1 et k_2 = constantes de vitesse.

$$K_3 = \frac{f_2 y \cdot [\text{H}^+]}{f_1 x} = \frac{y}{x} f \cdot [\text{H}^+] = \frac{y p}{x} \quad (3) \text{ IV}$$

(voir les définitions de f_1 et f_2 , f et p au chapitre III).

(1) IV et (3) IV donnent :

$$z = c - y \left(1 + \frac{p}{K_3} \right)$$

$$\frac{dz}{dt} = - \left(1 + \frac{p}{K_3} \right) \frac{dy}{dt}$$

Portons dans (2) IV, on obtient:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 K_3 c}{K_3 + p} - y \left[k_1 + \frac{k_2 p}{K_3 + p} \right] \quad (4) \text{ IV}$$

Soit Y la densité optique multipliée par 100 correspondant à la concentration y .

Soit Y_m la densité optique multipliée par 100 que l'on aurait si tout était sous la forme A^{--} (concentration c).

On a :

$$\frac{Y}{Y_m} = \frac{y}{c}$$

et (4) IV donne :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k_1 Y_m K_3}{K_3 + p} - Y \left(k_1 + \frac{k_2 p}{K_3 + p} \right) \quad (5) IV$$

Posons :

$$A = \frac{k_1 Y_m K_3}{K_3 + p} \quad (6) IV$$

$$\text{et} \quad B = k_1 + \frac{k_2 p}{K_3 + p} \quad (7) IV$$

On a :

$$\frac{dY}{dt} = A - BY \quad (8) IV$$

Soient Y_∞ : la limite atteinte pour $t = \infty$

Y_0 : la valeur de Y au temps 0.

On a :

$$\frac{Y_\infty - Y}{Y_\infty - Y_0} = e^{-Bt} \quad (9) IV$$

$$\text{Pour } t = \infty \quad \frac{dY}{dt} = 0$$

d'où d'après (8) IV

$$A - BY_\infty = 0$$

$$A = BY_\infty$$

$$\text{ou} \quad Y_\infty = \frac{A}{B} \quad (10) IV$$

D'où d'après (6) IV et (7) IV

$$Y_\infty = \frac{Y_m k_1 K_3}{k_1 K_3 + k_1 p + k_2 p} - \frac{Y_m K_3}{K_3 + p \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)} \quad (10') IV$$

Ou en posant $\alpha = \frac{k_1 + k_2}{k_1}$ (11)IV

$$Y_{\infty} = \frac{Y_m K_3}{K_3 + \alpha p} \quad (10'')IV$$

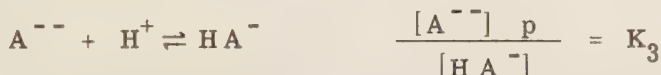
Conditions initiales : Deux cas seront envisagés .

1er cas : le colorant est placé au début dans le citrate.

2ème cas : le colorant est placé au début dans l'acide.

1er cas : Le colorant est placé dans le citrate.

Le colorant est sous forme de A^{--} avant le mélange (temps $0 - \epsilon$) ; après mélange (temps $0 + \epsilon$) on a donc :



$$x_o + y_o = c \quad \frac{y_o}{x_o} \cdot p = K_3$$

D'où

$$x_o = \frac{y_o p}{K_3} \quad \text{et} \quad y_o + y_o \frac{p}{K_3} = c$$

donc

$$y_o = \frac{c K_3}{K_3 + p} \quad \text{et} \quad Y_o = Y_m \frac{K_3}{K_3 + p} \quad (12)V$$

2ème cas : le colorant est placé dans l'acide.

Le colorant est alors sous forme de HB^- et HA^- en équilibre avant le mélange.

Au temps $0 - \epsilon$ on a :

$$x' + z' = c \quad \frac{x'}{z'} = \frac{k_1}{k_2}$$

d'où :

$$x' = \frac{k_1 c}{k_1 + k_2} \quad z' = \frac{k_2 c}{k_1 + k_2}$$

On remarquera que le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ n'a pas à subir les corrections d'activité.

Au temps $0 + \epsilon$ on a :



d'où en affectant les valeurs de l'indice 0 :

$$x_o' + y_o' = x'$$

$$x_o' + y_o' = \frac{k_1 c}{k_1 + k_2} = \frac{c}{\alpha}$$

$$\frac{y_o'}{x_o'} = \frac{K_3}{p}$$

$$y_o' = \frac{c K_3}{\alpha (K_3 + p)}$$

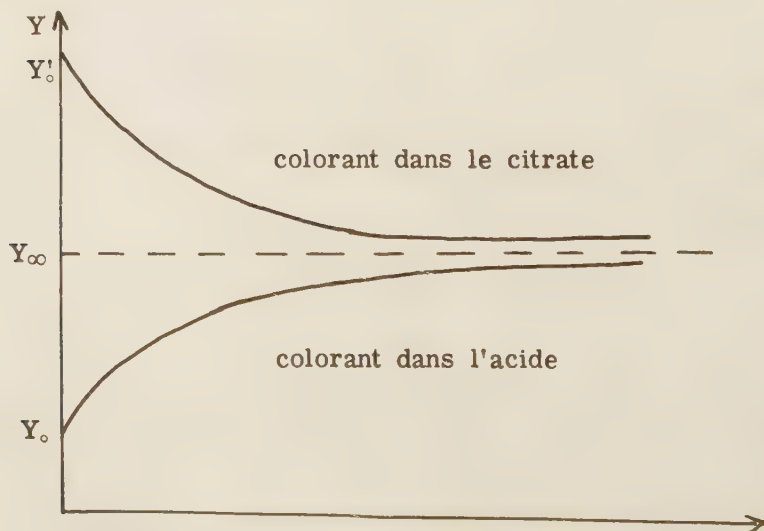
et la déviation initiale Y_o' aura pour valeur :

$$Y_o' = \frac{Y_m K_3}{\alpha (K_3 + p)} \quad (13) \text{ IV}$$

En comparant (10) IV, (11) IV, (12) IV, on remarque que :

$$Y_o' < Y < Y_o$$

d'où l'allure des courbes d'évolution de Y en fonction du temps. (Fig. 1 - I V).



III - PROGRAMME DES EXPERIENCES.

A - Mode de confection des liqueurs.

Toutes les solutions sont faites avec de l'eau distillée bouillie et refroidie sous barbotage d'azote de façon à éliminer toute possibilité d'oxydation ainsi que l'influence de CO_2 .

a) Solutions de base :

- Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %

Bleu de bromophénol	0,10 g
Alcool à 95c q.s.p. dissolution parfaite	environ 3 cm ³
Eau distillée bouillie et refroidie sous azote	q.s.p. 100 cm ³
- H Cl N / 10
Fabriqué à partir de Titrisol
- Soude N
Fabriquée à partir de lessive de soude.
Elle est exactement ajustée à l'acide après dosage en présence d'hélianthine.

b) Conditions adoptées

La concentration choisie en bleu de bromophénol est de $0,8 \cdot 10^{-5}$ (pour tenir compte des possibilités de l'enregistrement).

La solution support est la solution tampon n° 15 citrate de sodium I d'après SORENSEN rapportée dans les tables scientifiques GEIGY dont les marges de pH vont de 2,2 à 4,8. Elle est réalisée suivant les pH en mélangeant deux solutions de base.

- Solution A

Citrate disodique 0,1 molaire	
Acide citrique (1 H_2O)	21 g
NaOH N	200 cm ³
Eau distillée	q. s. p. 1000 cm ³

- Solution B

H Cl N/10

Les tables scientifiques GEIGY donnent la composition des mélanges pour l'obtention des différents pH.

Nous réalisons de plus les solutions A' et B' :

- Solution A' :

Citrate disodique 0,1 molaire à 0,01 % de bleu de bromophénol	
Acide citrique (1 H ₂ O)	2,1 g
NaOH N	20 cm ³
Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %	10 cm ³
Eau distillée bouillie refroidie sous azote	q. s. p. 100 cm ³

Cette solution est utilisée pour l'étude cinétique envisagée lorsque le colorant est mis au début dans le citrate.

- Solution B' :

H Cl N/10 à 0,01 % de bleu de bromophénol	
H Cl N	10 cm ³
Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %	10 cm ³
Eaudistillée bouillie refroidie sous azote	q. s. p. 100 cm ³

Cette solution est utilisée pour l'étude cinétique envisagée lorsque le colorant est mis au début dans l'acide.

1cm³ de solution A' ou B' contient 0,0001 gramme de bleu de bromophénol.

Nous avons préparé 50 cm³ de chaque solution étudiée.

Pour l'étude cinétique lorsque le colorant est mis au début dans le citrate, nous introduisons au temps 0 : 4 cm³ de solution A' dans le mélange correspondant au pH choisi (ces 4 cm³ sont déduits de la quantité prévue de solution A).

La solution A' est préparée 300 heures avant son utilisation, temps nécessaire pour que la transformation sous forme de A -- soit pratiquement complète.

Pour l'étude cinétique lorsque le colorant est mis au début dans l'acide, 4 cm³ de la solution B' sont introduits au temps 0 dans le mélange, mais ici ces 4 cm³ sont déduits préalablement de la quantité prévue de solution B.

4cm³ → 0,0004 g de bleu de bromophénol mis dans 50 cm³

0,0008 % = 0;8 . 10⁻⁵ : concentration envisagée.

Les flacons devant contenir les solutions sont préalablement rincés avec une solution de fluorure de sodium à 5 % puis à l'alcool de façon à retarder suffisamment les fermentations du citrate.

Pendant toute la durée des expériences les solutions sont conservées dans un bain-marie thermostaté à 30° dont elles sont seulement sorties pendant le temps des lectures au spectrophotomètre.

Les mesures au spectrophotomètre sont faites en prenant comme solution de référence une solution de tampon N° 15 GEIGY à un pH de 4 (milieu de la gamme envisagée) qui nous sert à faire le 0 de l'appareil. Cette solution est conservée dans les mêmes conditions que les solutions étudiées.

Le pH retenu est celui mesuré au pH mètre RADIOMETER après confection des solutions .

c) Tableau de la composition des mélanges étudiés.

Tableau 1 - IV

Colorant dans le citrate,
pour 50 cm³ de solution.

pH théorique d'après les tables GEIGY	3,2	3,4	3,6	4	4 (référence)
A	17,4 cm ³	19 cm ³	20,25cm ³	23,9 cm ³	27,9 cm ³
A'	4 cm ³	4 cm ³	4 cm ³	4 cm ³	0 cm ³
B	28,6 cm ³	27 cm ³	25,75 cm ³	22,1 cm ³	22,1 cm ³
pH mesuré	3,24	3,46	3,60	3,95	3,96

Colorant dans l'acide,
pour 50 cm³ de solution.

pH théorique d'après les tables GEIGY	3,2	3,6	4	4,4	4,8
A	21,4 cm ³	24,25 cm ³	27,9 cm ³	33,9 cm ³	44,1 cm ³
B	24,6 cm ³	21,75 cm ³	18,1 cm ³	12,1 cm ³	1,9 cm ³
B'	4 cm ³	4 cm ³	4 cm ³	4 cm ³	4 cm ³
pH mesuré	3,26	3,64	4,01	4,38	4,82

B - Principe des mesures et calculs :

On détermine pour chacun des deux types de solution Y (ou Y') en fonction du temps. Les calculs sont alors conduits de la façon suivante :

a) Utilisation des valeurs des absorptions au temps 0 (Y₀ ou Y'₀)

Les équations (12) IV
$$Y_0 = Y_m \frac{K_3}{K_3 + p}$$

(13) IV
$$Y_0' = \frac{Y_m K_3}{\alpha (K_3 + p)}$$

(10'') IV
$$Y_\infty = \frac{Y_m K_3}{K_3 + \alpha p}$$

donnent

(12') IV
$$Y_0 p = Y_m K_3 - Y_0 K_3$$

(13') IV
$$Y_0' p = Y_m \frac{K_3}{\alpha} - Y_0' K_3$$

(10''') IV
$$Y_\infty p = (Y_m - Y_\infty) \frac{K_3}{\alpha}$$

Traçons les deux graphiques en portant en abscisse Y₀ (ou Y'₀) et en ordonnée Y₀.p (ou Y'₀.p). On obtient deux droites (N° 1 et 2 Fig. 2 - IV) de même coefficient de direction -K₃, donc parallèles. Ces droites permettent les déterminations et vérifications suivantes :

1° - L'abscisse à l'origine de la première droite donne Y_m.

2° - La pente commune des droites donne K₃ (la vérification expérimentale du parallélisme des deux droites constitue d'ailleurs un contrôle de la théorie).

3° - La comparaison des abscisses à l'origine Y_m et Y_m/α permet de déduire le rapport $\frac{k_2}{k_1}$ sachant que :

$$\alpha = \frac{k_1 + k_2}{k_1} \quad (11) \text{ IV}$$

4° - De plus (10''') IV montre que si l'on traçait un graphique en portant Y_{∞} (encore inconnu) en abscisse et $Y_{\infty} \cdot p$ en ordonnée, la droite obtenue passerait par D et A.

De plus en joignant M_0 (d'abscisse Y_0) à 0, l'intersection de OM_0 et AD est un point M_{∞} d'abscisse Y_{∞} . En effet, d'après (12') IV et (10''') IV on voit que p a la même valeur en M_0 et M_{∞} et que $\operatorname{tg} \theta = p$.

On pourra ainsi déterminer les valeurs de Y_{∞} qui seront utiles pour l'étude cinétique.

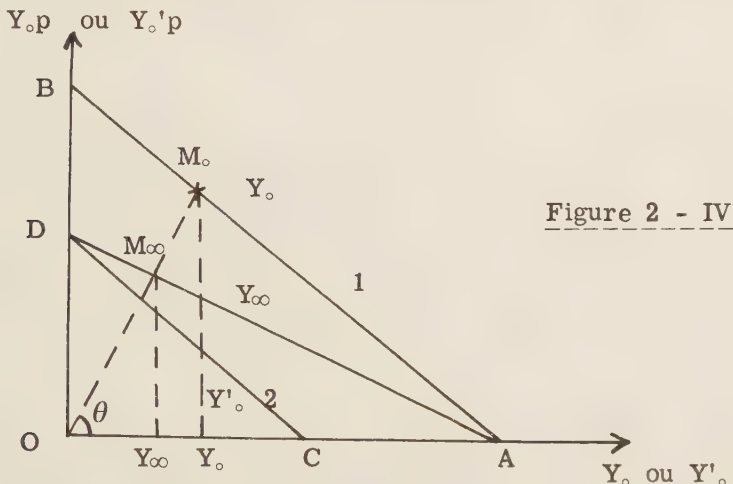


Figure 2 - IV

b) Etude cinétique et détermination de B .

L'équation (9) IV

$$\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = e^{-Bt}$$

peut s'écrire

$$\log (Y_{\infty} - Y) = \log (Y_{\infty} - Y_0) - \frac{Bt}{2,3} \quad (14)IV$$

On opère graphiquement en portant t en abscisse et $\log(Y_{\infty} - Y)$ en ordonnée. On obtient une droite dont le coefficient de direction est égal à -B

- c) Utilisation des valeurs de B pour déterminer k_1 et k_2 .
 . L'équation (7) IV :

$$B = k_1 + \frac{k_2 p}{K_3 + p}$$

peut s'écrire :

$$B (p + K_3) = (k_1 + k_2) p + k_1 K_3 \quad (15) \text{ IV}$$

- 1ère méthode

Si l'on porte p en abscisse et $B (p + K_3)$ en ordonnée on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $k_1 K_3$ et le coefficient de direction à $(k_1 + k_2)$. On en déduit ainsi k_1 et k_2 et on peut comparer la valeur de $\frac{k_2}{k_1}$ calculée ainsi avec celle obtenue en (a).

- 2ème méthode

(15) IV est une relation homographique classique complète entre B et p , on peut donc utiliser les méthodes décrites au chapitre I et que nous rappelons sommairement ici :

$$\text{Posons} \quad u = p - p_0 \quad v = B - B_0$$

(15) IV devient

$$\frac{F}{u} + \frac{F'}{v} = 1 \quad (16) \text{ IV}$$

$$\text{avec} \quad F = - (K_3 + p_0) \quad (17) \text{ IV}$$

$$F' = k_1 + k_2 - B_0 \quad (18) \text{ IV}$$

d'où les deux constructions : sur deux axes rectangulaires

$$1^\circ) \text{ On porte } OA = u$$

$$OB = v$$

On joint AB. Toutes les droites AB passent par I de coordonnées F et F' (Fig. 3. IV).

2°) On porte $\frac{1}{u}$ en abscisse et $\frac{1}{v}$ en ordonnée. Les points s'alignent sur une droite passant par A et B tels que :

$$OA = \frac{1}{F}$$

$$OB = \frac{1}{F'}$$

(Fig. 4 -IV)

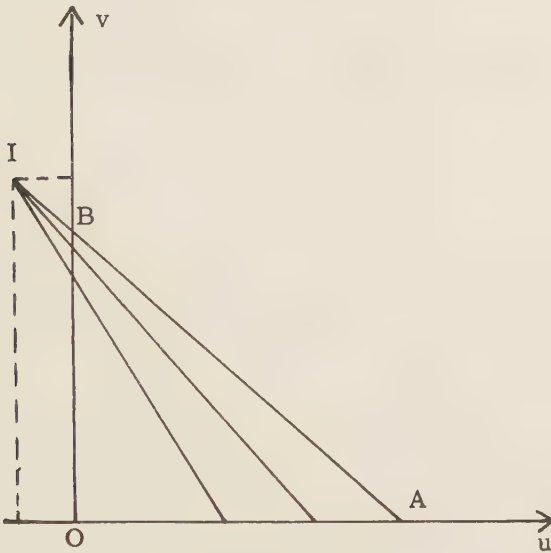


Figure 3 - IV

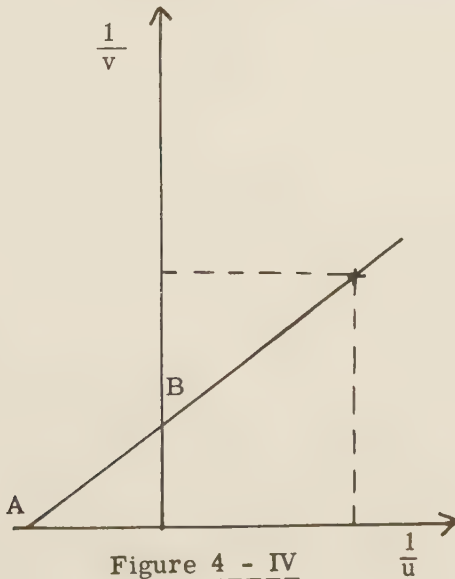


Figure 4 - IV

IV - RESULTATS ET CALCULS :

A - Etude des valeurs Y_o et Y' pour déterminer Y_{∞} ainsi que certaines constantes.

1) Colorant mis dans le citrate - Tableau 2 - IV

Tableau 2 - IV

pH	3,95	3,60	3,46	3,24
$[H^+]$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$2,515 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-4}$
f	0,502	0,520	0,527	0,536
$p = f \cdot [H^+]$	$0,565 \cdot 10^{-4}$	$1,325 \cdot 10^{-4}$	$1,825 \cdot 10^{-4}$	$3,08 \cdot 10^{-4}$
$U = Y_o = 10^2 D$	44,75	27	21	13,75
$V = Y_o \cdot p \cdot 10^4$	25,3	35,3	38,3	42,3

Sur la Figure 5 - IV (Courbe 1) on a tracé V en fonction de U.

On a déterminé les coefficients a et b de la relation :

$$V = bU + a$$

par la méthode des moindres carrés (IV - 1) dont nous rap-
pelons les résultats.

On obtient b par la relation :

$$b = \frac{S(U \times V) - \frac{S(U) \times S(V)}{4}}{S(U^2) - \frac{[S(U)]^2}{4}}$$

D'après le tableau précédent (Tableau 2 - IV) nous avons :

$$\begin{aligned}
 S (U \times V) &= 3471,19 \\
 S (U) &= 106,50 \\
 S (V) &= 141,2 \\
 \frac{S (U) \times S (V)}{4} &= 3759,45 \\
 S (U^2) &= 3361,62 \\
 \frac{[S (U)]^2}{4} &= 2835,56
 \end{aligned}$$

$$D'où \quad b = - 0,548$$

d'autre part :

$$a = \frac{S (V) - b S (U)}{4}$$

$$a = \frac{141,2 + 58,36}{4} = \frac{199,56}{4} = 49,87$$

On en déduit l'abscisse à l'origine c'est-à-dire pour $V = 0$

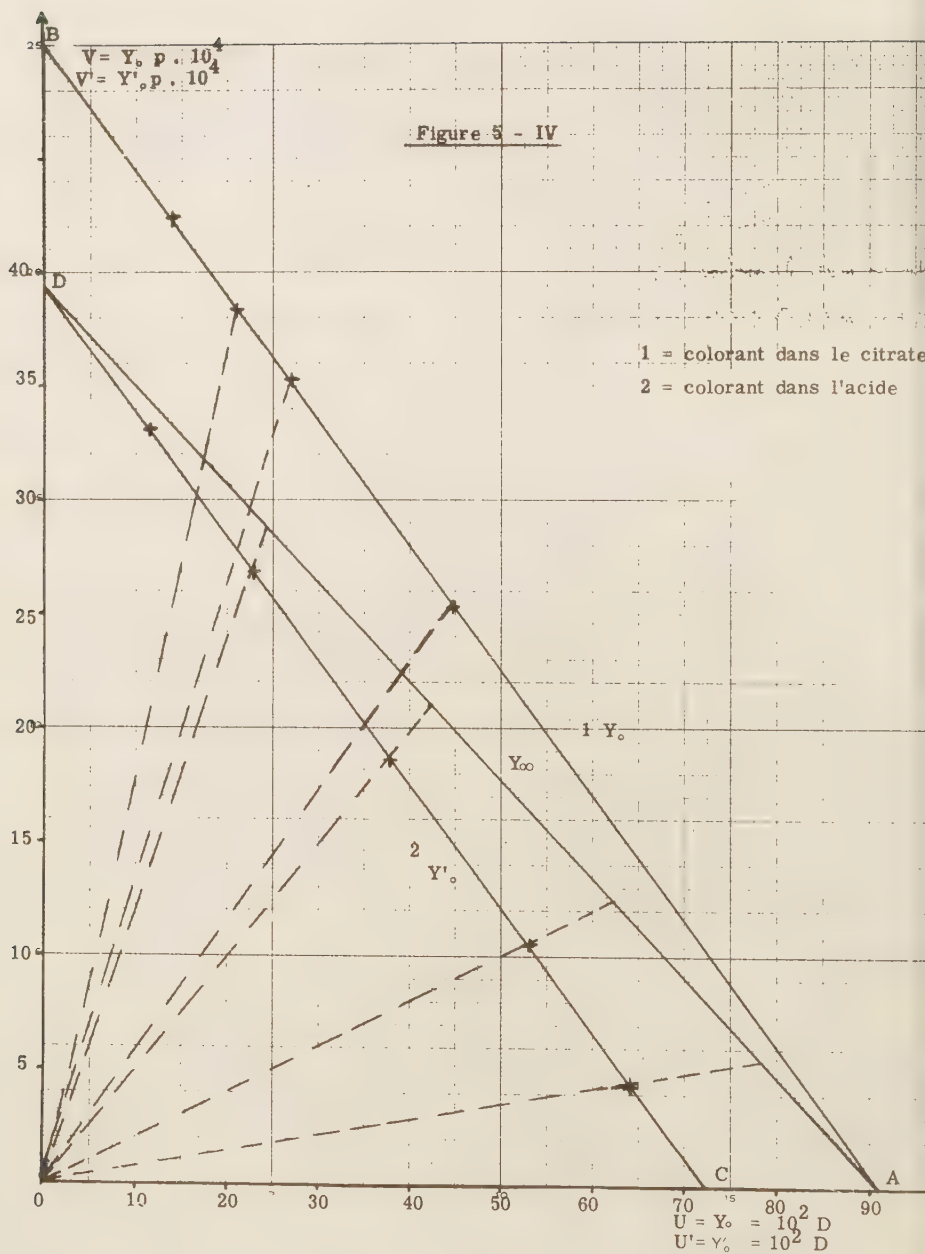
$$U_m = - \frac{a}{b} = \frac{49,87}{0,548} = 91$$

2) Colorant mis dans l'acide - Tableau 3 - IV

Tableau 3 - IV

pH	4,82	4,38	4,01	3,64	3,26
$[H^+]$	$1,512 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$9,76 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$
f	0,447	0,476	0,499	0,516	0,536
$p = f \cdot [H^+]$	$0,675 \cdot 10^{-5}$	$1,985 \cdot 10^{-5}$	$4,90 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-4}$
$U' = Y'_o = 10^2 D$	64	53	37,75	22,75	11,25
$V' = Y'_o \cdot p \cdot 10^4$	4,32	10,5	18,6	26,9	33,1

Sur la Figure 5 - IV (Courbe 2), on a représenté V' en fonction de U' .



De même que précédemment nous déterminons les coefficients a et b de la relation

$$V' = b' U' + a'$$

Par la méthode des moindres carrés,

$$\text{on a : } b' = \frac{S(U' \times V') - \frac{S(U') \times S(V')}{5}}{S(U'^2) - \frac{[S(U')]^2}{5}}$$

D'après le tableau précédent (Tableau 3 - IV) nous avons :

$$\begin{aligned} S(U' \times V') &= 2519,47 \\ S(U') &= 188,75 \\ S(V') &= 93,42 \\ \frac{S(U') \times S(V')}{5} &= 3526,60 \\ S(U'^2) &= 8974,18 \\ \frac{[S(U')]^2}{5} &= 7125,31 \end{aligned}$$

$$\text{d'où } b' = -0,545$$

D'autre part :

$$a' = \frac{S(V') - b S(U')}{5} = 39,25$$

(ordonnée à l'origine).

On en déduit l'abscisse à l'origine c'est-à-dire pour $V' = 0$

$$U'_m = - \frac{a'}{b'} = \frac{39,25}{0,545} = 72,02 = Y'_m$$

3 - Conclusions :

a) les points expérimentaux sont situés correctement sur les deux droites AB et CD . Fig. 5 - IV.

b) Les deux droites sont sensiblement parallèles puisque :

$$b = - 0,548$$

$$b' = - 0,545$$

soit une différence relative de 0,5 %

c) On peut calculer la valeur de $K_3 = \frac{OB}{OA}$

$$K_3 = \frac{OB}{OA} = \frac{49,87 \times 10^{-4}}{9,1} = 5,48 \times 10^{-5}$$

$$\text{soit } pK_3 = 4,26$$

(résultat à rapprocher de celui obtenu au chapitre III : $pK_3 = 4,33$).

d) On a d'autre part :

$$\frac{OA}{OC} = \frac{a}{a'} = \frac{49,87}{39,25} = \frac{k_1 + k_2}{k_1} = 1,27$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{10,62}{39,25} = 0,27$$

e) En joignant les points D et A on obtient la droite représentant les points limites (au bout d'un temps infini). L'intersection de cette droite AD avec les différentes droites OM₀ permet de déterminer les diverses valeurs de Y_∞. Ces valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tableau 4 - IV).

Tableau 4 - IV

pH	3,95	3,60	3,46	4,82	4,38	4,01	3,64
Y _∞	39,5	22,75	17,75	78,25	62,25	42,5	24,5

On remarquera que nous avons opéré pour chacune des deux séries de mesures dans les zones où se produisent les plus grandes variations de Y.

B - Etude cinétique

1) Colorant mis dans le citrate -

Tableau 5 - IV

pH = 3,95	$[H^+] = 1,12 \cdot 10^{-4}$	$Y_{\infty} = 39,5$
-----------	------------------------------	---------------------

t heures	0	29,5	45,5	68
Y	44,75	42,75	42	41,25
Y - Y_{∞}	5,25	3,25	2,5	1,75
$W = \log(Y - Y_{\infty})$ (W_0)	0,720	0,510	0,398	0,243
$W_0 - W$		0,210	0,322	0,477
$10^2 \times \frac{W_0 - W}{t}$		0,713	0,707	0,701

On en déduit : $B = \frac{2,3 \times 0,707}{100} = 1,625 \cdot 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$

Tableau 6 - IV

pH = 3,60					$[H^+] = 2,515 \cdot 10^{-4}$					$Y_{\infty} = 22,75$														
t heures					0					19,5					52					71				
Y					27					25,75					24,5					24				
Y - Y _∞					4,25					3					1,75					1,25				
W = log (Y - Y _∞)					0,624 (W _o)					0,478					0,243					0,098				
W _o - W										0,146					0,381					0,526				
$10^2 \times \frac{W_o - W}{t}$										0,752					0,732					0,740				

On en déduit : $B = \frac{2,3 \times 0,741}{100} = 1,700 \cdot 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$

Tableau 7 - IV

pH = 3,46	$[H^+] = 3,47 \cdot 10^{-4}$		$Y_{\infty} = 17,75$	
t heures	0	15,25	55	85
Y_{∞}	21	20,25	19	18,5
$Y - Y_{\infty}$	3,25	2,50	1,25	0,75
$W = \log(Y - Y_{\infty})$	0,512 (W_0)	0,398	0,098	$\bar{1},874$
$W_0 - W$		0,114	0,414	0,638
$10^2 \times \frac{W_0 - W}{t}$		0,747	0,752	0,748

On en déduit : $B = \frac{2,3 \times 0,749}{100} = 1,72 \times 10^{-2}$ heures⁻¹

On peut aussi opérer graphiquement en portant le temps en abscisse et en ordonnée $\log(Y - Y_{\infty})$. Les points s'alignent sur des droites dont les pentes permettent de calculer également les valeurs de B. (Fig. 6-IV).

pH = 3,95 - Courbe 1
 pH = 3,60 - Courbe 2
 pH = 3,46 - Courbe 3

Figure 6 - IV

2) Colorant mis dans l'acide -

Tableau 8 - IV

pH = 4,82 [H ⁺] = 1,512 . 10 ⁻⁵ Y _∞ = 78,25					
t heures	0	17,5	39,5	71,25	112,25
Y'	64	67,25	70,25	73,25	75,5
Y' _∞ - Y'	14,25	11	8	5	2,75
W = log (Y' _∞ - Y')	1,155 (W ₀)	1,042	0,903	0,695	0,440
W ₀ - W		0,113	0,252	0,456	0,715
10 ² x $\frac{W_0 - W}{t}$		0,644	0,637	0,641	0,630

On en déduit : $B = \frac{2,3 \times 0,64}{100} = 1,47 \cdot 10^{-2}$ heures⁻¹

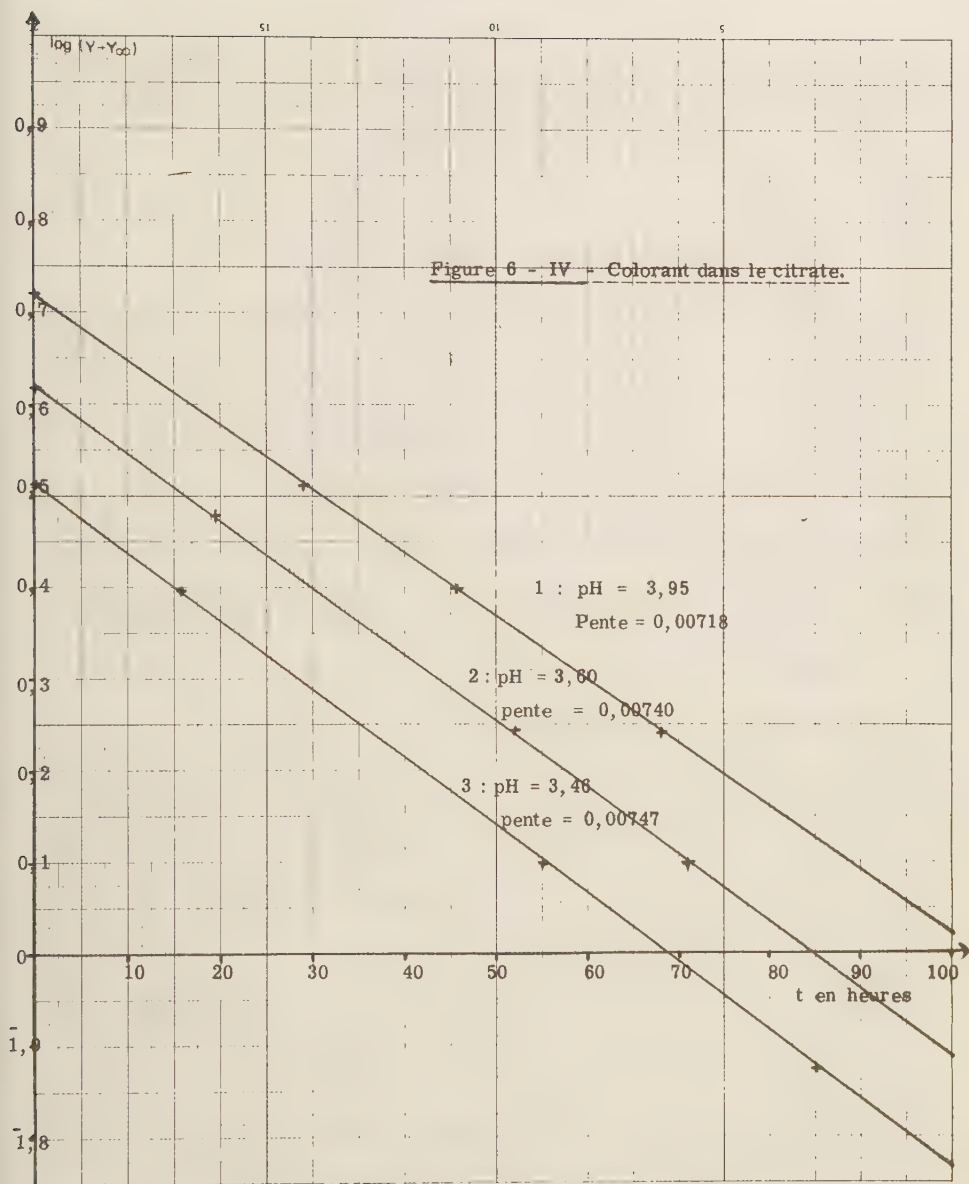


Tableau 9 - IV

pH = 4,38	$[H^+] = 4,16 \cdot 10^{-5}$	$Y'_{\infty} = 62,25$
-----------	------------------------------	-----------------------

t heures	0	18,25	46	74	93
Y'	53	55,25	57,75	59,25	60
$Y'_{\infty} - Y'$	9,25	7	4,5	3	2,25
$W = \log(Y'_{\infty} - Y')$ (W_0)	0,965	0,845	0,652	0,477	0,352
$W_0 - W$		0,120	0,313	0,488	0,613
$10^2 \times \frac{W_0 - W}{t}$		0,658	0,679	0,662	0,659

On en déduit $B = \frac{0,664 \times 2,3}{100} = 1,53 \times 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$.

Tableau 10 - IV

pH = 4,01	$[H^+] = 9,76 \cdot 10^{-5}$	$Y'_{\infty} = 42,5$
-----------	------------------------------	----------------------

t heures	0	18,75	40	72	96
Y'	37,75	39	40	41	41,5
$Y'_{\infty} - Y'$	4,75	3,5	2,5	1,5	1
$W = \log(Y'_{\infty} - Y')$ (W_0)	0,677	0,544	0,399	0,176	0
$W_0 - W$		0,133	0,278	0,501	0,677
$10^2 \times \frac{W_0 - W}{t}$		0,707	0,694	0,696	0,707

On en déduit $B = \frac{0,7 \times 2,3}{100} = 1,61 \times 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$

Tableau 11 - IV'

pH = 3,64	$[H^+] = 2,29 \cdot 10^{-4}$	$Y'_{\infty} = 24,5$
-----------	------------------------------	----------------------

t heures	0	19,5	34	49,75	73,5
Y'	22,75	23,25	23,5	23,75	24
$Y'_{\infty} - Y'$	1,75	1,25	1	0,75	0,5
$W = \log (Y'_{\infty} - Y')$ (W_0)	0,244	0,098	0	1,874	1,699
$W_0 - W$		0,146	0,244	0,370	0,545
$10^2 \times \frac{W_0 - W}{t}$		0,746	0,717	0,743	0,741

On en déduit $B = \frac{0,737 \times 2,3}{100} = 1,695 \times 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$

On peut opérer également ici graphiquement en portant le temps en abscisse et en ordonnée $\log (Y'_{\infty} - Y')$. Les points s'alignent sur des droites dont les pentes permettent de calculer également les valeurs de B. (Fig. 7 - IV).

pH = 4,82	Courbe A	} Fig. 7 - IV
pH = 4,38	Courbe B	
pH = 4,01	Courbe C	
pH = 3,64	Courbe D	

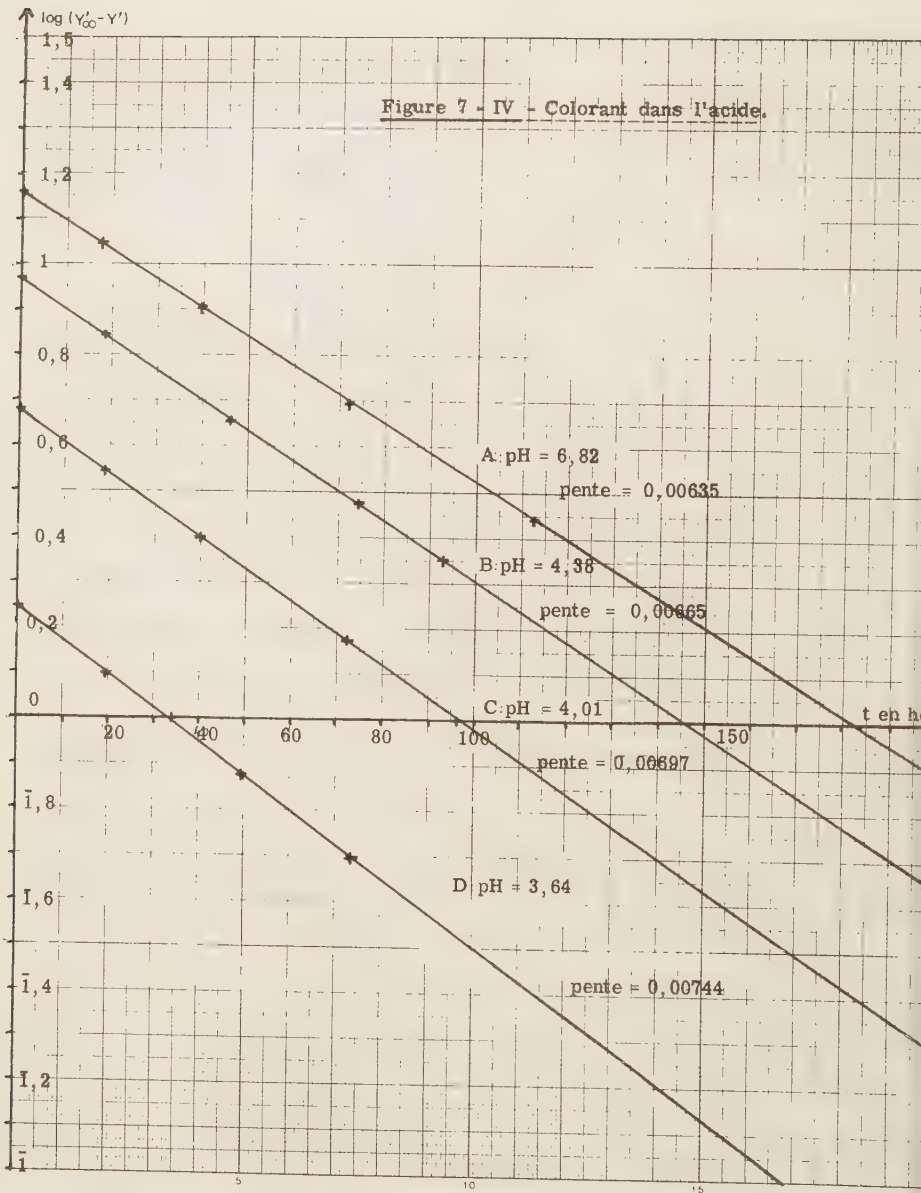
C - Tableaux des résultats et constantes de vitesse :

1) Calculs directs avec $K_3 = 5,48 \cdot 10^{-5}$ et $\alpha = 1,270$

Rappelons que :

$$B (p + K_3) = k_1 K_3 + (k_1 + k_2) p \quad (15) \text{ IV}$$

Figure 7 - IV - Colorant dans l'acide.



On a ainsi :

$$B (p + K_3) = k_1 (K_3 + p \alpha)$$

avec

$$\alpha = 1 + \frac{k_2}{k_1} = 1,270 \text{ et } K_3 = 5,48 \cdot 10^{-5}$$

d'où les calculs suivants :

$$k_1 = \frac{B (p + K_3)}{5,48 \cdot 10^{-5} + 1,270 p}$$

Tableau 12 - IV

pH	4,82	4,38	4,01	3,95 [★]	3,64	3,60 [★]	3,46 [★]
$p \cdot 10^5$	0,675	1,985	4,90	5,65	11,80	13,25	18,25
$B \cdot 10^2$	1,47	1,53	1,61	1,625	1,695	1,70	1,72
$10^5 (p + K_3)$	6,155	7,465	10,38	11,13	17,28	18,73	23,73
$10^7 B (p + K_3)$	9,05	11,42	16,71	18,10	29,29	31,84	40,81
$10^5 p \cdot 1,270$	0,857	2,52	6,22	7,17	14,98	16,82	23,17
$10^5 p \cdot 1,270 + K_3 \cdot 10^5$	6,337	7,90	11,70	12,65	20,46	22,30	28,65
$k_1 \cdot 10^2$	1,428	1,445	1,428	1,429	1,431	1,428	1,424

Nota : Les valeurs de pH marquées d'un astérisme correspondent aux expériences faites avec le colorant mis au départ dans le citrate. Pour les autres valeurs, le colorant est mis dans l'acide.

D'où

$$k_1 = 1,43 \cdot 10^{-2}$$

$$k_2 = 1,43 \cdot 10^{-2} \times 0,270$$

soit

$$k_2 = 0,38 \cdot 10^{-2}$$

2) On peut utiliser les autres méthodes :

a) Représentons $B (p + K_3)$ en fonction de p .

On porte p en abscisse et $B (p + K_3)$, avec $K_3 = 5,48 \cdot 10^{-5}$, en ordonnée. Les différentes valeurs figurent dans le tableau précédent (paragraphe C 1). D'après la théorie générale nous devons obtenir une droite d'équation :

$$B (p + K_3) = p (k_1 + k_2) + k_1 K_3 \quad (\text{Fig. 8,- IV})$$

L'ordonnée à l'origine est égale à $k_1 K_3$.

La pente est égale à $k_1 + k_2$.

Or sur la figure 8 - IV nous relevons :

$$\text{- ordonnée à l'origine : } 7,9 \cdot 10^{-7} = k_1 K_3$$

- pente :

$$\frac{18,1 \cdot 10^{-7}}{10 \cdot 10^{-5}} = 1,81 \cdot 10^{-2} = k_1 + k_2$$

Or $K_3 = 5,48 \cdot 10^{-5}$ d'où

$$k_1 = \frac{7,9 \cdot 10^{-7}}{5,48 \cdot 10^{-5}} = 1,44 \cdot 10^{-2}$$

$$k_2 = 1,81 \cdot 10^{-2} - 1,44 \cdot 10^{-2} = 0,37 \cdot 10^{-2}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par le calcul précédent.

b) Constructions basées sur la construction homographique .

$$\text{Posons : } P_0 = 0,675 \cdot 10^{-5} \quad (\text{ pour pH } = 4,82)$$

$$B_0 = 1,47 \cdot 10^{-2} \quad (\text{ paragraphe C 1 })$$

$$u = p - p_0$$

$$v = B - B_0$$

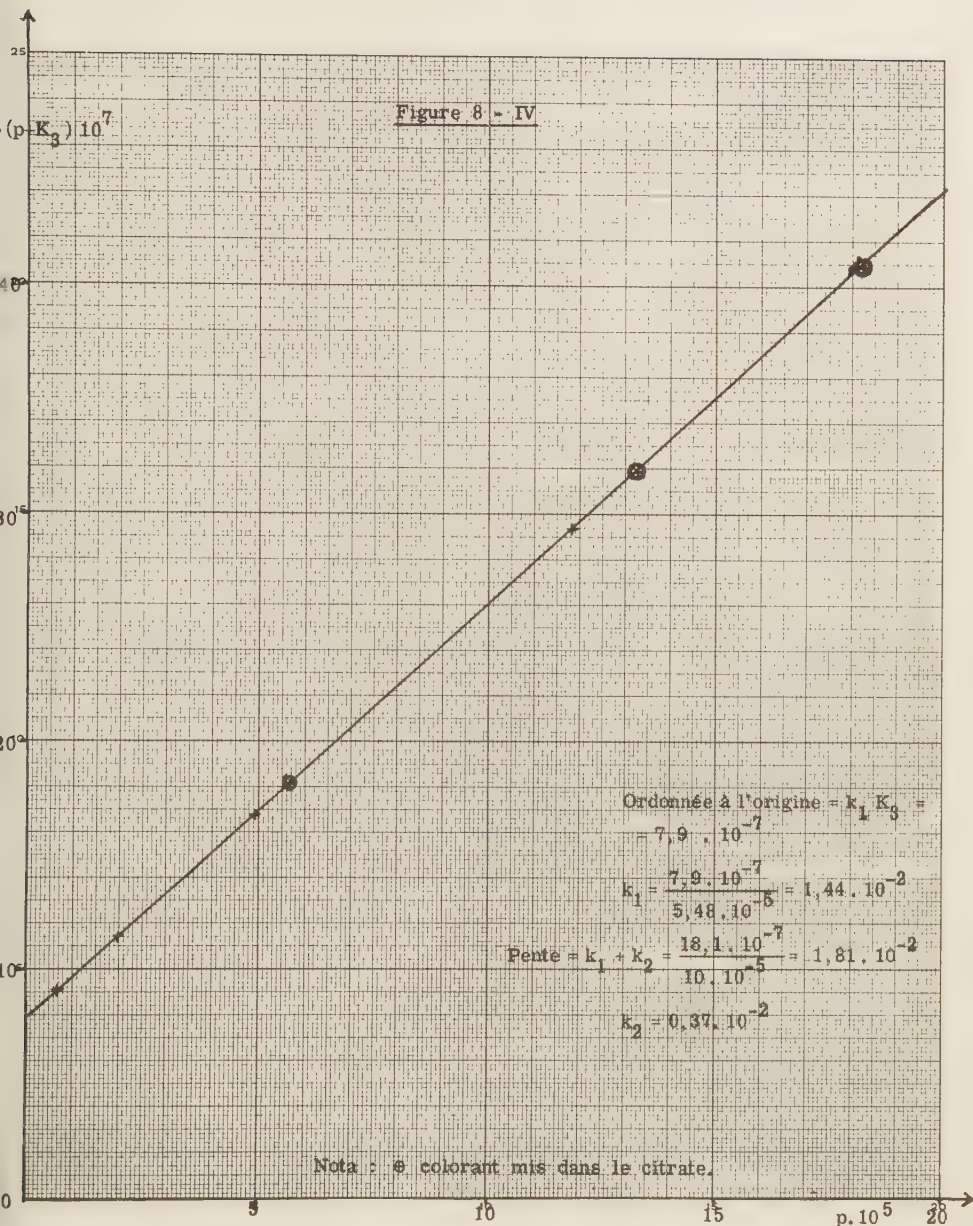


Tableau 13 - IV

pH	4,82	4,38	4,01	3,95	3,64	3,60	3,46
$p \cdot 10^5$	0,675	1,985	4,90	5,65	11,80	13,25	18,25
$B \cdot 10^2$	1,47	1,53	1,61	1,625	1,695	1,70	1,72
$u \cdot 10^5$		1,31	4,225	4,975	11,125	12,575	17,575
$v \cdot 10^2$		0,06	0,14	0,155	0,225	0,23	0,25
$(1/u) \cdot 10^{-4}$		7,63	2,36	2,01	0,89	0,79	0,56
$(1/v) \cdot 10^{-3}$		1,66	0,71	0,64	0,44	0,43	0,40

En portant u en abscisse et v en ordonnée, on trouve un faisceau de droites (Figure 9 - IV) passant par I de coordonnées :

$$F = - 6,2 \cdot 10^{-5}$$

$$F' = 0,34 \cdot 10^{-2}$$

Or rappelons que d'après la théorie :

$$F = - (K_3 + P_0)$$

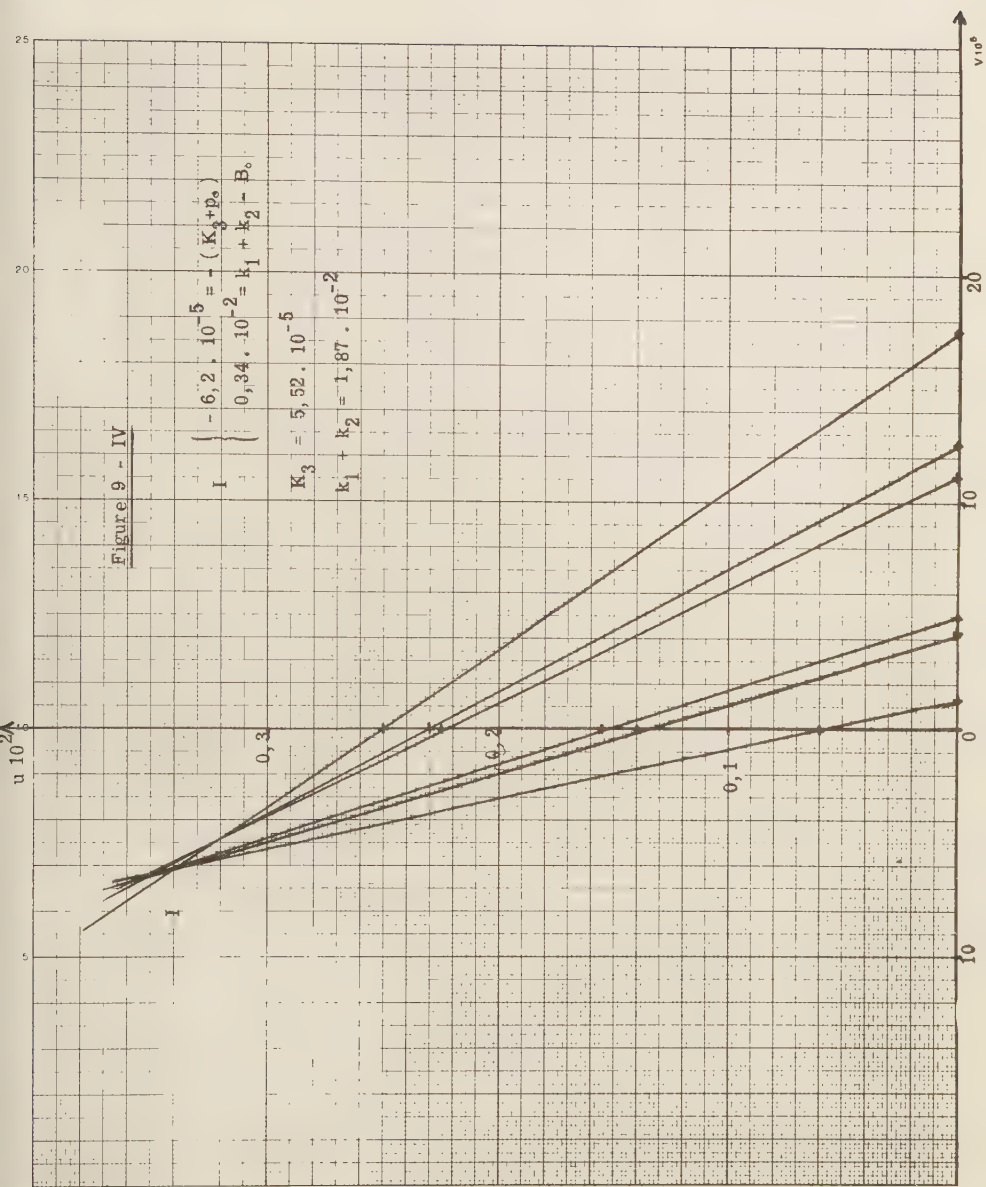
$$F' = k_1 + k_2 - B_0$$

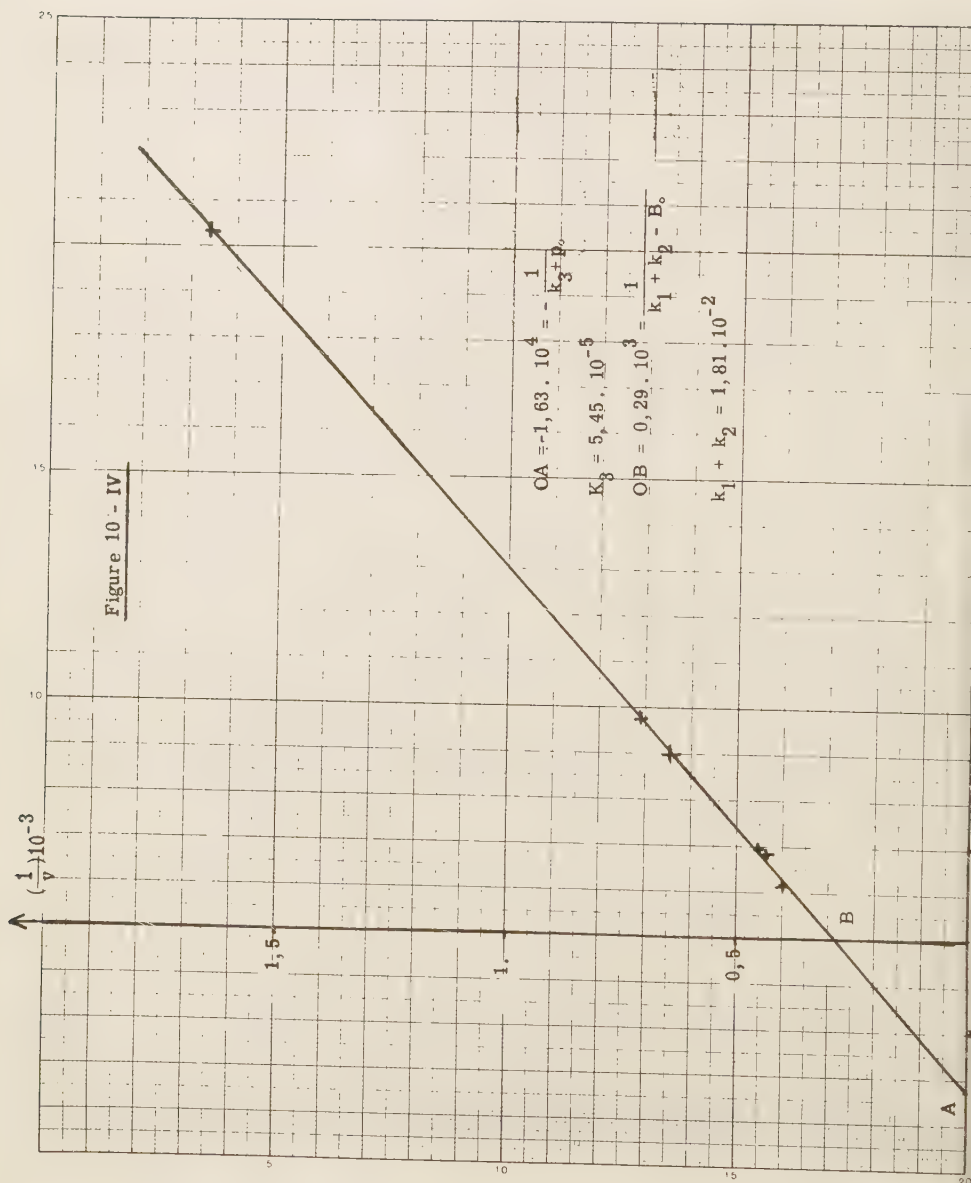
$$K_3 = 6,2 \cdot 10^{-5} - 0,675 \cdot 10^{-5} = 5,52 \cdot 10^{-5}$$

$$k_1 + k_2 = 0,34 \cdot 10^{-2} + 1,47 \cdot 10^{-2} = 1,87 \cdot 10^{-2}$$

en bon accord avec les résultats précédents.

- En portant $1/u$ en abscisse et $1/v$ en ordonnée, on obtient une droite (Figure 10 - IV) dont les intersections avec les axes donnent : $1/F$ et $1/F'$.





Selon la théorie exposée dans le paragraphe
III B c :

$$OA = \frac{1}{F} = - \frac{1}{K_3 + p_0} \quad OB = \frac{1}{F'} = \frac{1}{k_1 + k_2 - B_0}$$

Les intersections de la droite avec les axes donnent :

$$OA = - 1,63 \cdot 10^4 \quad OB = 0,29 \cdot 10^3$$

D'où :

$$\frac{1}{F} = - \frac{1}{K_3 + p_0} = - 1,63 \cdot 10^3$$

$$\frac{1}{F'} = \frac{1}{k_1 + k_2 - B_0} = 0,29 \cdot 10^3$$

$$K_3 + p_0 = 6,12 \cdot 10^{-5} \quad k_1 + k_2 - B_0 = 0,34 \cdot 10^{-2}$$

d'où

$$K_3 = 5,45 \cdot 10^{-5} \quad k_1 + k_2 = 1,81 \cdot 10^{-2}$$

Résultats très voisins des précédents.

c) Abaque à points alignés.

Sur deux axes parallèles nous portons $(1/u) \cdot 10^{-4}$ et $(1/v) \cdot 10^{-2}$ et joignons les points A et B obtenus.

Pour utiliser correctement le graphique l'axe $00'$ sera oblique et les sens seront inversés.

Les propriétés démontrées au chapitre I subsistent avec changement de signe sur F' , c'est-à-dire que toutes les droites AB passent par le point I de coordonnées :

$$\frac{-a F'}{F - F'} \quad \text{et} \quad \frac{1}{F - F'}$$

a désignant la distance des deux axes parallèles.

La figure 11 - IV représente la construction.

Ce graphique a été tracé (avant réduction) à l'échelle suivante :

$$\text{sur l'axe OA : 1 cm pour } 1/u = 10^4$$

$$\text{sur l'axe O'B : 1 cm pour } 1/v = 10^2$$

Soient b et b' : les longueurs en cm correspondant respectivement à F et F' , on aura alors :

$$F = 10^{-4} b \qquad F' = 10^{-2} b'$$

Pour $a = 20$ cm, on trouve :

$$\frac{-a b'}{b - b'} = 7,1 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \frac{1}{b - b'} = -1,05 \text{ cm}$$

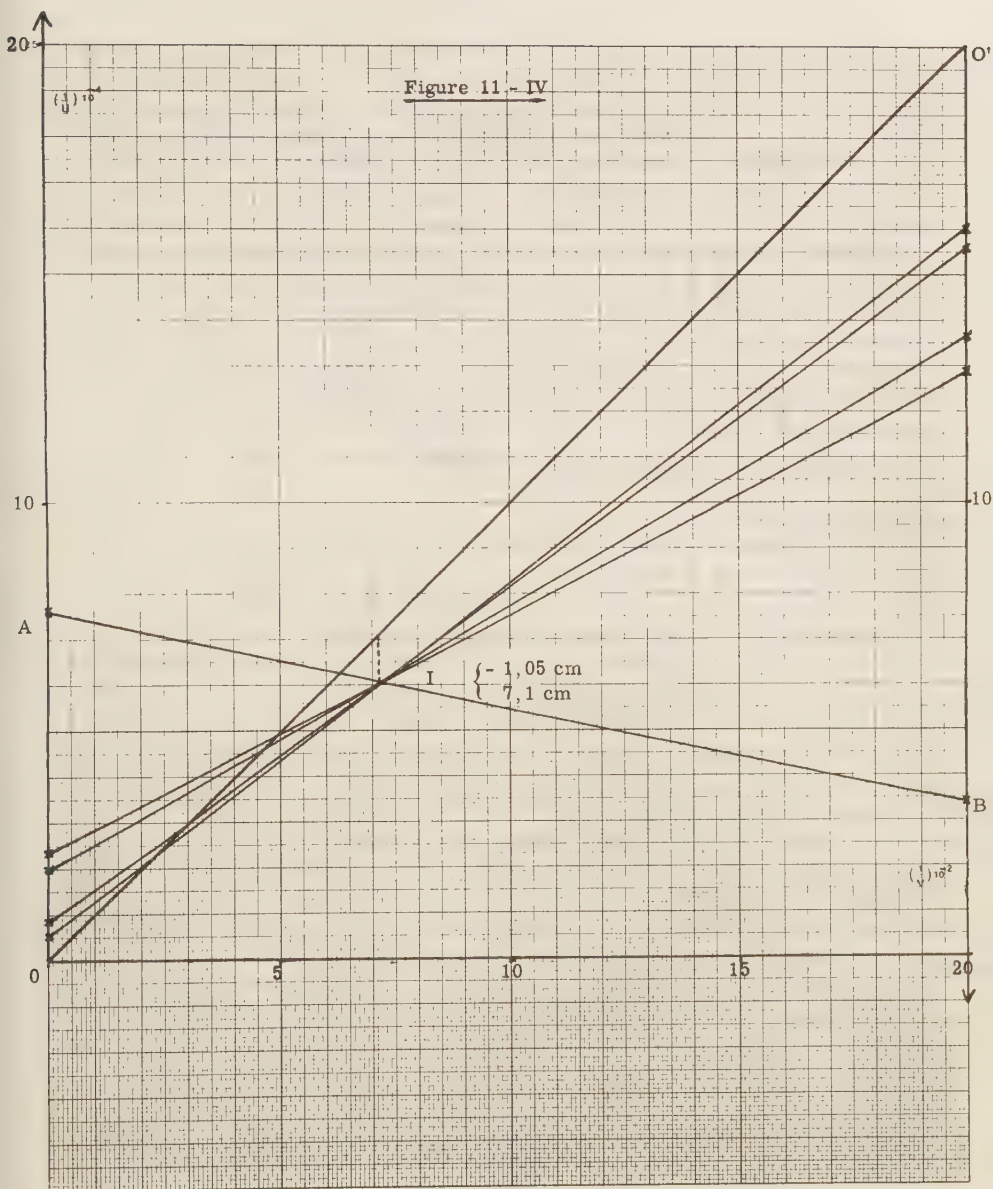
D'où :

$$b = -0,61 \text{ cm} \quad \text{et} \quad b' = 0,34 \text{ cm}$$

$$\text{et} \quad F = -6,1 \cdot 10^{-5} \qquad F' = 0,34 \cdot 10^{-2}$$

Résultats en bon accord avec les précédents et donnant alors :

$$K_3 = 5,42 \cdot 10^{-5} \qquad k_1 + k_2 = 1,81 \cdot 10^{-2}$$



V - MESURES DIFFERENTIELLES :

A - Principe :

L'étude qui précède nous conduit tout naturellement à utiliser une méthode différentielle. Dans l'une des cuves, on place une solution fabriquée à partir de colorant mis au départ dans le citrate et dans l'autre une solution à partir de colorant mis initialement dans l'acide. Dans tout ce qui suivra l'indice ' se rapportera à ces dernières solutions et les grandeurs relatives aux premières seront sans indice.

Les deux solutions sont faites au même pH et on mesure la différence des densités optiques :

$$U = Y - Y'$$

Rappelons les équations déjà établies :

$$\frac{Y_{\infty} - Y}{Y_{\infty} - Y_0} = e^{-Bt} \quad (9) \text{ IV}$$

$$Y_0 = Y_m \frac{K_3}{K_3 + p} \quad (12) \text{ IV}$$

$$Y_0' = \frac{Y_m K_3}{\alpha (K_3 + p)} \quad (13) \text{ IV}$$

D'après ces équations on a :

$$Y - Y_{\infty} = (Y_0 - Y_{\infty}) e^{-Bt}$$

$$Y'_{\infty} - Y' = (Y'_{\infty} - Y_0') e^{-Bt}$$

$$\text{d'où } U = (Y_0 - Y_0') e^{-Bt} = U_0 e^{-Bt} \quad (19) \text{ IV}$$

$$\text{avec } U_0 = Y_0 - Y_0' = \frac{Y_m K_3}{K_3 + p} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \quad (20) \text{ IV}$$

On remarque que (20) IV ne contient plus la limite inconnue Y_{∞} et se prête donc à une construction directe en coordonnées semi-logarithmiques.

B - Corrections ;

En réalité, il est difficile de réaliser exactement le même pH pour les deux solutions. Il faut alors corriger les résultats en tenant compte de la petite différence de pH des deux solutions. Nous prendrons pour base la solution avec le colorant mis au début dans l'acide et nous poserons :

$$\Delta [H^+] = [H^+] - [H^+]'$$

et $\Delta p = f \Delta [H^+]$ (21) IV

Nous supposons $\Delta [H^+]$ petit, différence relative ne dépassant pas 5 % ce qui correspond à :

$$\frac{\Delta [H^+]}{[H^+]} = \frac{5}{100}$$

$$\text{Or } pH = - \log [H^+] = - \frac{\text{Log } [H^+]}{2,3}$$

$$\text{Donc } \Delta pH = - \frac{1}{2,3} \frac{\Delta [H^+]}{[H^+]}$$

$$\text{c'est-à-dire } \Delta pH = - \frac{1}{2,3} \times \frac{5}{100} = - 0,022$$

$$\text{Comme } U = Y - Y' \quad \text{on a } \Delta U = \Delta Y$$

$$\text{avec } Y = Y_{\infty} + (Y_0 - Y_{\infty}) e^{-Bt}$$

d'où :

$$\Delta U = \Delta Y_{\infty} + (\Delta Y_0 - \Delta Y_{\infty}) e^{-Bt} - t (Y_0 - Y_{\infty}) e^{-Bt} \Delta B$$

(22) IV

d'où en utilisant les relations :

$$(10 '') \text{ IV} \quad Y_{\infty} = \frac{Y_m K_3}{K_3 + p\alpha}$$

$$(12) \text{ IV} \quad Y_0 = \frac{Y_m K_3}{K_3 + p}$$

$$(7) \text{ IV} \quad B = k_1 + \frac{k_2 p}{p + K_3}$$

On trouve pour les variations :

$$\Delta Y_{\infty} = \frac{-Y_m K_3 \alpha \Delta p}{(K_3 + p \alpha)^2} \quad (23) \text{ IV}$$

$$\Delta Y_0 = \frac{-Y_m K_3 \Delta p}{(K_3 + p)^2} \quad (24) \text{ IV}$$

$$\Delta B = \frac{k_2 K_3 \Delta p}{(K_3 + p)^2} \quad (25) \text{ IV}$$

On tire de là :

$$\Delta Y_0 - \Delta Y_{\infty} = -Y_m K_3 \Delta p \left[\frac{1}{(K_3 + p)^2} - \frac{\alpha}{(K_3 + p \alpha)^2} \right] = \quad (26) \text{ IV}$$

$$\frac{Y_m K_3 (\alpha - 1) (K_3^2 - p^2 \alpha) \Delta p}{(K_3 + p)^2 (K_3 + p \alpha)^2}$$

Ces formules permettront le calcul des corrections en donnant les valeurs à retrancher. Ces corrections seront faites en utilisant les valeurs déjà trouvées par les méthodes précédentes. La correction varie de ΔY_0 pour $t = 0$ à ΔY_{∞} pour $t = \infty$.

Le troisième terme de (22) IV :

$$t (Y_0 - Y) e^{-Bt} \Delta B$$

est toujours petit vis à vis de ΔY_{∞} ainsi que l'on peut s'en assurer en faisant une application numérique pour sa valeur maxima qui se produit pour $t = \frac{1}{B}$; on trouve alors que

ce maximum est voisin de $\frac{\Delta Y_{\infty}}{200}$

Par ailleurs, d'après (26) IV le deuxième terme de (22) IV :

$$(\Delta Y_o - \Delta Y_{\infty}) e^{-Bt} \quad \text{s'annule pour } p = \frac{K_3}{\sqrt{\alpha}} = \frac{5,48 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{1,270}} = 4,86 \cdot 10^{-5}$$

cette valeur de p correspond sensiblement, d'après le tableau paragraphe IV-C, à $\text{pH} = 4$; la correction sur v se réduira au premier terme de (22) IV c'est-à-dire à ΔY_{∞} et cette correction sera constante, à condition d'opérer au voisinage de $\text{pH} = 4$.

C - Description des expériences .

Les liqueurs de base utilisées sont réalisées ainsi que nous l'avons signalé au paragraphe III de ce chapitre avec de l'eau distillée bouillie, refroidie sous barbotage d'azote.

Les solutions de base sont toujours :

- Solution de bleu de bromophénol à 0,1 %
- H Cl N/10
- Soude N

La solution support est également la solution tampon N° 15 : citrate de sodium I d'après SORENSEN, réalisée en mélangeant :

- une solution A : citrate disodique 0,1 molaire
- à - une solution B : H Cl N/10.

Nous avons utilisé également :

- une solution A' : citrate disodique 0,1 molaire, contenant 0,01 % de bleu de bromophénol.
- une solution B' : H Cl N/10, contenant 0,01 % de bleu de bromophénol.
-

La solution A' a été préparée 300 heures avant son utilisation. Les flacons devant contenir les solutions ont été préalablement rincés avec une solution de fluorure de sodium à 5 %, puis à l'alcool.

Ces solutions ont été gardées pendant la durée des expériences au bain-marie thermostaté à 30°, dont nous les avons seulement sorties pendant la durée des lectures. La composition des mélanges a été choisie dans le but de l'obtention d'un $\text{pH} = 4$.

Le pH utilisé pour les calculs est celui mesuré au pH mètre RADIOMETER après mélange. Pour ces expériences, la concentration en bleu de bromophénol est 4 fois plus grande que celle précédemment utilisée. Elle est de $3,2 \cdot 10^{-2}$ g/litre en bleu de bromophénol.

Composition des mélanges : pour 50 cm³ de solution -

Tableau 14 - IV

	Solution 1 colorant mis dans le citrate	Solution 1' colorant mis dans l'acide
A	11,9 cm ³	27,9 cm ³
A'	16 cm ³	0
B	22,1 cm ³	6,1 cm ³
B'	0	16 cm ³
pH mesuré	4,02	4,00

L'étalonnage à 100 du spectrophotomètre a été fait en mettant la solution 1' dans les deux cuves. Pour la lecture, la solution 1' a été laissée dans la cuve de référence et la solution 1 mise dans l'autre cuve.

Les lectures ont été faites au maximum d'absorption situé vers 590 m μ .

Au moment de chaque mesure, nous avons refait l'étalonnage à 100 de l'appareil avec la solution 1' conservée entre temps au thermostat dans les mêmes conditions que la solution 1.

D - Résultats :

Nous avons opéré à pH voisin de 4, les pH mesurés étant respectivement :

$$pH' = 4$$

$$[H^+] = 10^{-4}$$

$$pH = 4,02$$

$$[H^+] = 0,954 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Soit } \Delta [H^+] = [H^+] - [H^+]' = -0,046 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta p = -0,5 \times 0,046 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta p = -0,023 \cdot 10^{-4}$$

Les solutions étaient 4 fois plus concentrées en colorant que les solutions étudiées par la méthode directe.

Calculons la correction à effectuer ΔY_{∞} d'après (23) IV.

On a d'après la figure 5 - IV : $Y_m = 4 \times 91$

D'où

$$\Delta U = \Delta Y_{\infty} = \frac{-4 \times 91 \times 5,48 \cdot 10^{-5} \times 1,27 (-0,023 \cdot 10^{-4})}{(5,48 \cdot 10^{-5} + 0,5 \cdot 10^{-4} \times 1,27)^2} = 3,3$$

Tableau des mesures et corrections - Tableau 15 - IV -

t heures	0,25	13,75	22	40	64	87,5
U mesuré = 10 ² D à 590 m μ	45	38	33,5	24	19	14,5
U rectifié = U mesuré - 3,3 (U _o)	41,7	34,7	30,2	21,7	15,7	11,2
log U	1,62	1,54	1,478	1,336	1,196	1,049

Le graphique figure 12-IV représentant log U en fonction de t est bien linéaire, il donne pour t = 100
log U₁₀₀ = 0,92.

$$\text{d'où } B = 2,3 \times \frac{1,62 - 0,92}{100} = 1,61 \cdot 10^{-2}$$

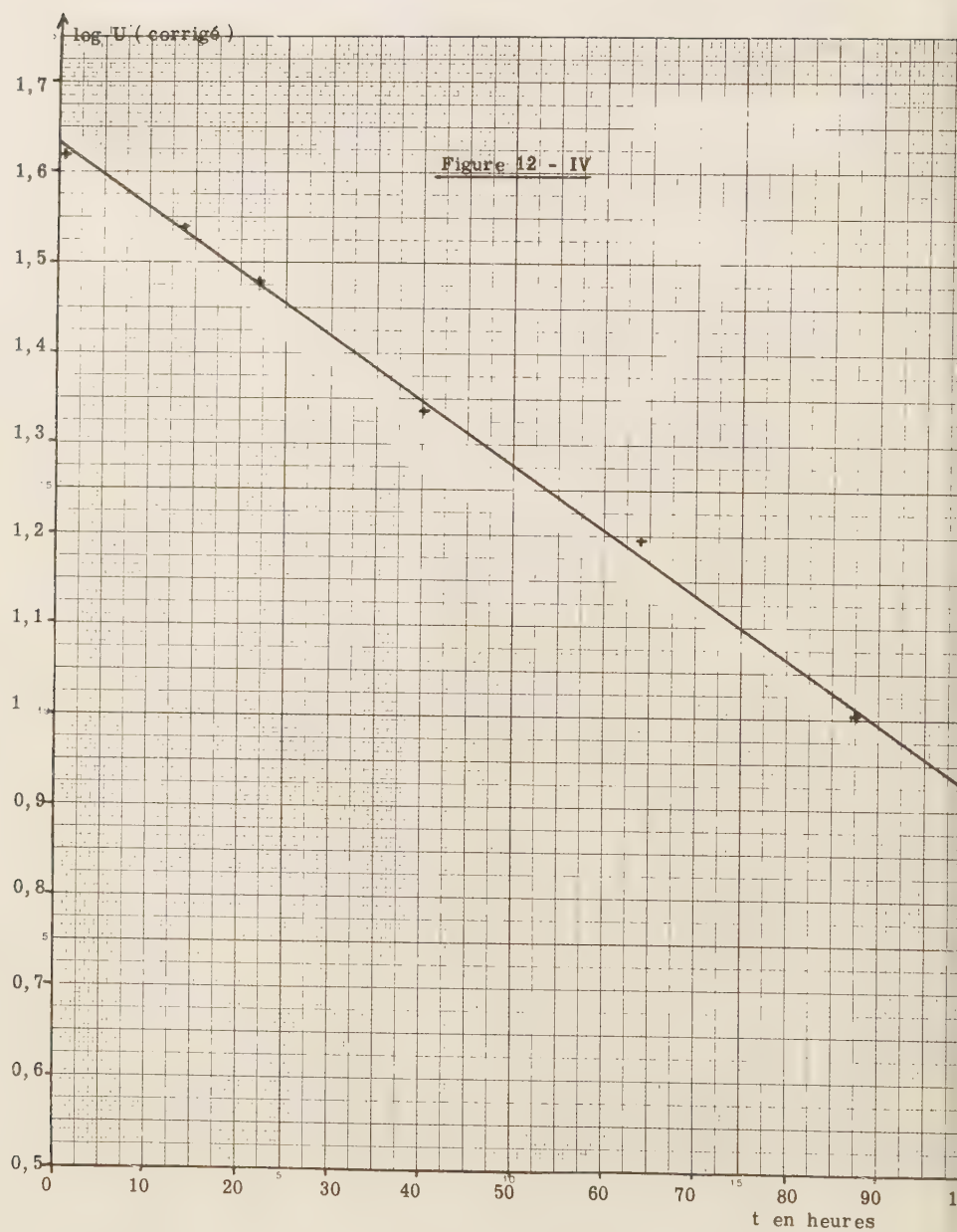
On peut calculer B par l'équation (7) IV

$$B = k_1 + \frac{k_2 p}{K_3 + p}$$

En utilisant les valeurs de k_1 et k_2 trouvées par la méthode directe on trouve :

$$\begin{aligned} B &= 1,44 \cdot 10^{-2} + \frac{0,37 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-5}}{5,48 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5}} \\ &= 1,44 \cdot 10^{-2} + 0,17 \cdot 10^{-2} = 1,61 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

Ce qui est en parfait accord avec la valeur expérimentale.



Par ailleurs on peut calculer directement U_0 par l'équation (20) IV :

$$U_0 = \frac{Y_m K_3}{K_3 + p} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha}$$

$$U_0 = \frac{4 \times 91 \times 5,48 \cdot 10^{-5}}{5,48 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5}} \times \frac{0,27}{1,27} = 39,97$$

ce qui est en accord satisfaisant avec la valeur expérimentale : 41,7.

VI - INTERPRETATION DES ANOMALIES CONSTATEES AU CHAPITRE III .

A - Etude théorique des anomalies .

Rappelons que les solutions étudiées dans ce chapitre sont obtenues en mélangeant v_1 cm3 de solution citratée à v_2 cm3 de solution acide, ces deux solutions contenant le Bleu de Bromophénol à la concentration c .

$$\text{Posons } v_1 + v_2 = 100$$

D'après les hypothèses de ce chapitre IV, le colorant dans la solution citratée est entièrement sous forme de A^{--} , alors que dans la solution acide il y a partage dans le rapport k_1 / k_2 entre les formes HA^- et HB^- c'est-à-dire que, dans cette solution acide :

$$[HA^-] = \frac{ck_1}{k_1 + k_2} = \frac{c}{\alpha}$$

$$[HB^-] = \frac{ck_2}{k_1 + k_2} = \frac{c(\alpha - 1)}{\alpha}$$

Immédiatement après le mélange les concentrations seront donc :

$$[\text{HB}^-] = z = \frac{c(\alpha - 1)}{\alpha} \times \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

donc :

$$x_o + y_o = c \cdot z = \frac{c}{\alpha} \times \frac{\alpha v_1 + v_2}{v_1 + v_2} \quad (27) \text{ IV}$$

de plus :

$$\frac{y_o p}{x_o} = K_3$$

$$\text{donc : } Y_o = \frac{c}{\alpha} \times \frac{\alpha v_1 + v_2}{v_1 + v_2} \times \frac{K_3}{K_3 + p} \quad (28) \text{ IV}$$

et la densité optique (multipliée par 100) aura donc pour valeur au début :

$$Y_o = \frac{Y_m}{\alpha} \times \frac{\alpha v_1 + v_2}{v_1 + v_2} \times \frac{K_3}{K_3 + p} \quad (29) \text{ IV}$$

D'autre part au bout d'un temps infini, on aura d'après (10)" IV

$$Y_\infty = Y_m \frac{K_3}{K_3 + p \alpha}$$

B - Calcul des valeurs Y_o / Y_m et Y_∞ / Y_m et comparaison avec l'expérience.

Etablissons d'abord le tableau des valeurs Y_o / Y_m et Y_∞ / Y_m , calculées en fonction du volume v_1 (volume de solution citratée).

Tableau des calculs (voir Fig. 1 - III et 3 - III). Tableau I6-IV

On a pris : $\alpha = 1,27$ et $K_3 = 5,5 \cdot 10^{-5}$

v_1 en cm ³	35,2	38	41,6	47,5	53,1	60,5	74	81
pH	2,7	3	3,3	3,7	4	4,3	4,7	5
$10^5 p$	109,6	54,2	26,65	10,32	4,99	2,40	0,900	0,430
$\frac{Y_o}{Y_m}$ calculé	0,0415	0,081	0,151	0,313	0,477	0,64	0,82	0,89
$\frac{Y_\infty}{Y_m}$ calculé	0,0384	0,075	0,141	0,297	0,466	0,645	0,835	0,915

Tableau des valeurs de Y_o / Y_m trouvées expérimentalement
au début (chapitre III) - Tableau 17 - IV

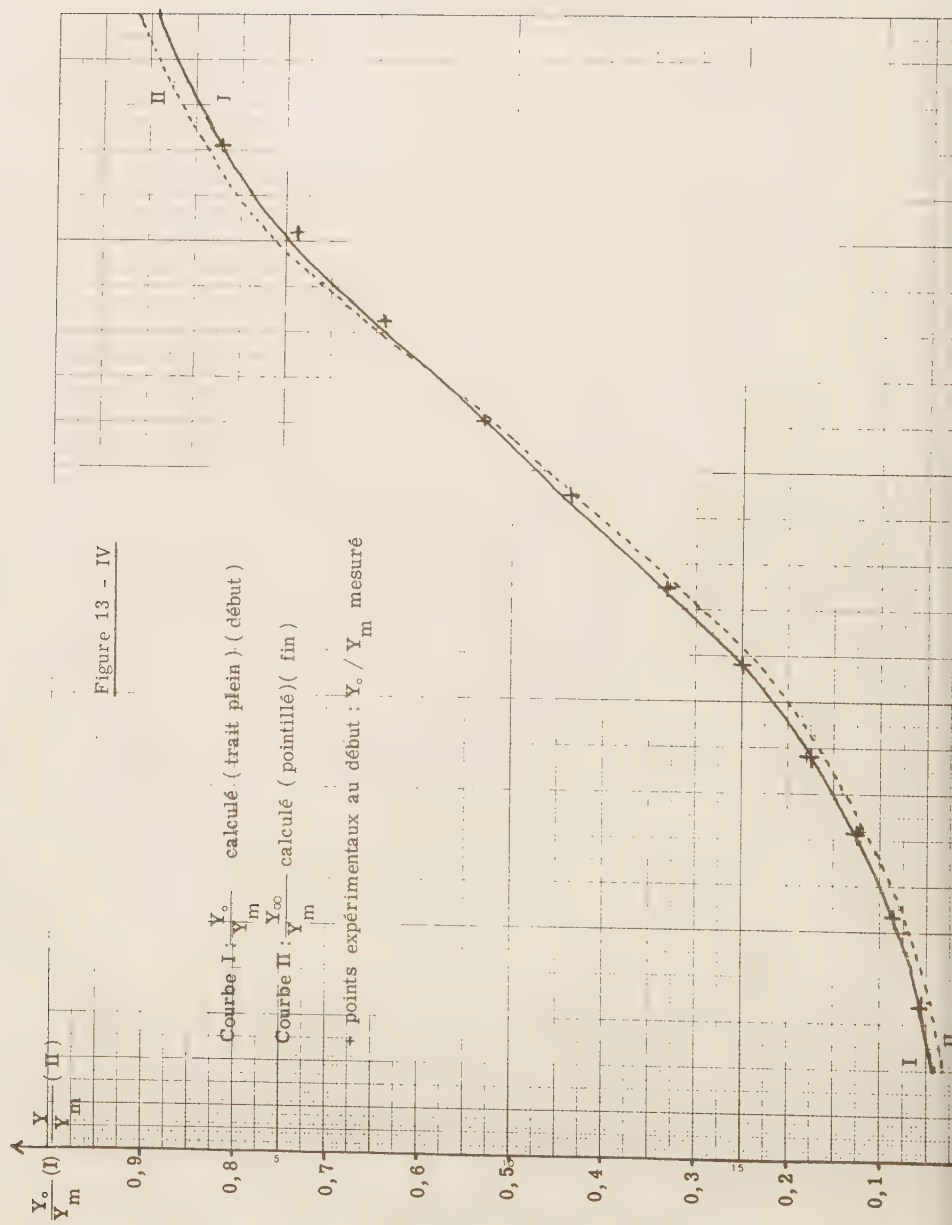
Nous avons pris pour Y_m la densité optique obtenue pour
pH = 5,2 (solution mère) au bout d'un temps assez long
(8 jours) ; cette valeur est $Y_m = 102$.

pH	2,84	3,03	3,22	3,38	3,59	3,75	3,95	4,11	4,33	4,52	4,71	4,92
$10^2 Y_o$	5,9	8,5	12,5	17	26	33,4	44	54,5	65	75	84	90
$\frac{Y_o}{Y_m}$ mesuré	0,058	0,084	0,122	0,187	0,255	0,328	0,432	0,535	0,64	0,735	0,82	0,88

Sur la Figure 13-IV nous avons reporté les
valeurs de Y_o / Y_m et de Y_∞ / Y_m calculées en fonction du
pH (Courbes I et II).

Par ailleurs nous avons fait figurer les points
représentant les valeurs de Y_o / Y_m mesurées.

On voit que ces points se placent très sensible-
ment sur la Courbe I.



C - Evolution avec le temps de l'absorption à 0,590 μ

On remarque que la courbe II se trouve au-dessous de la courbe I pour les pH faibles, mais qu'elle passe au-dessus pour les pH élevés.

Ainsi nos calculs interprètent parfaitement les remarques faites à la fin du chapitre III (Paragraphe VIII).

D - Evolution de la netteté du point isobestique .

Le point isobestique étant caractérisé par la somme des concentrations $x + y$; posons :

$$X = \frac{Y_m x}{c}$$

On aura :

$$\text{au temps 0 : } X_o + Y_o = \frac{Y_m}{\alpha} \cdot \frac{\alpha v_1 + v_2}{v_1 + v_2} \quad (30) \text{ IV}$$

et au temps infini :

$$X_\infty + Y_\infty = Y_m \frac{K_3 + p}{K_3 + p\alpha} \quad (31) \text{ IV}$$

On peut alors calculer :

$$\frac{X_o + Y_o}{Y_m} \quad \text{et} \quad \frac{X_\infty + Y_\infty}{Y_m}$$

Pour les valeurs extrêmes de pH : 3 et 4,7 , on obtient :

Tableau 18 - IV

pH	3	4	4,7
$\frac{X_o + Y_o}{Y_m}$	0,875	0,92	0,945
$\frac{X_\infty + Y_\infty}{Y_m}$	0,810	0,89	0,970

On remarque qu'entre les valeurs extrêmes de pH , la différence qui est au début de 0,07 , soit environ 8 % , devient à la fin égale à 0,16 soit environ 18 %.

On conçoit donc que pour le point isobestique où la densité optique est au début égale à 0,1 , la différence d'absorption sera de 0,008 pour les valeurs extrêmes et elle pourra passer inaperçue à l'enregistrement.

Par contre au bout d'un temps infini la différence sera 0,018 donc parfaitement perceptible.

Cette propriété avait déjà été remarquée expérimentalement au chapitre III (Paragraphe VIII).
(Voir Figures 8 et 9 du chapitre III).

En conclusion, les résultats de ce chapitre interprètent les anomalies constatées au chapitre précédent et ils constituent une preuve supplémentaire à l'appui de nos hypothèses.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

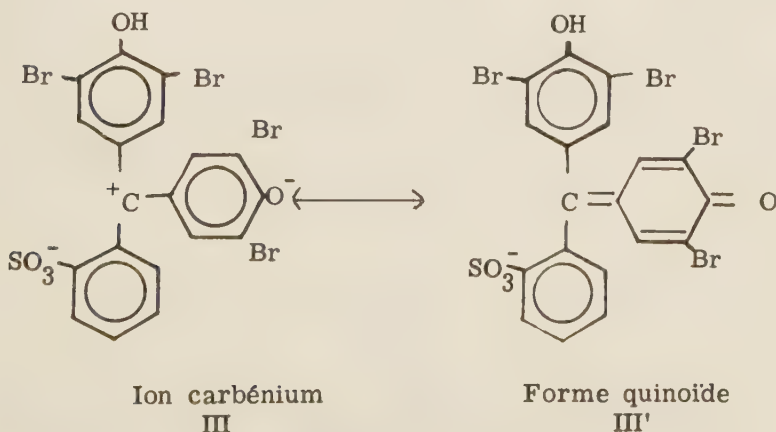
- IV-1 - SAUNDERS L. - Mathem. and Statistics for use
in Pharm. Biol. and Chem.
Pharmaceutical Press London 1957.
-

CHAPITRE V

ETUDE DES SOLUTIONS DE BLEU DE BROMOPHENOL
EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE CONCENTRE

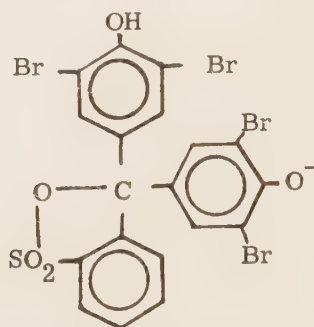
I - GENERALITES -

Dans les chapitres précédents, nous avons vérifié que vers $\text{pH} = 3$ le Bleu de Bromophénol existe d'une part sous deux formes mésomères :



présentant un maximum d'absorption pour $\lambda = 0,410\mu$.

Par ailleurs ces formes peuvent donner, par réaction lente et réversible, la forme lactone incolore :

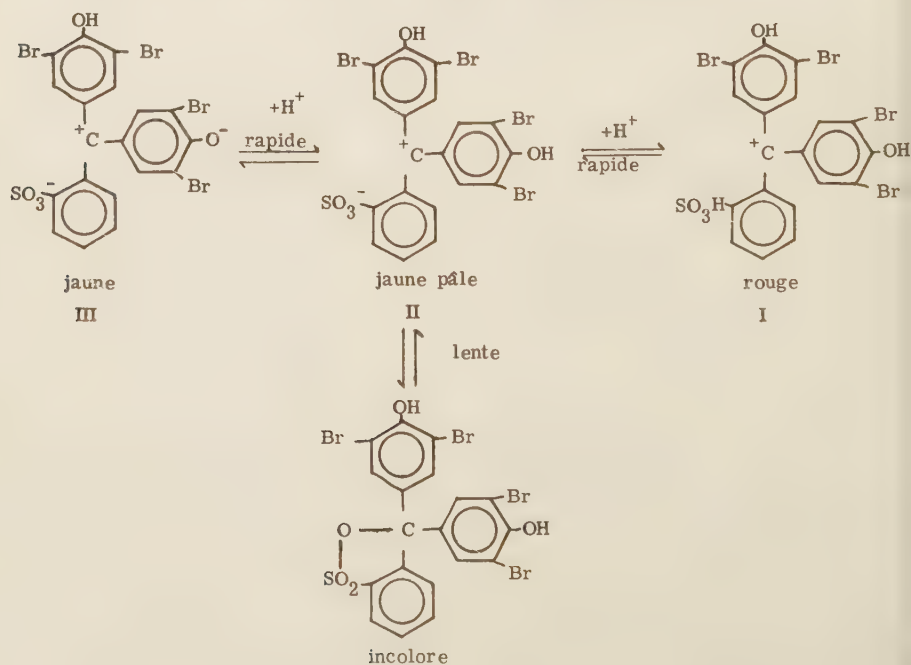


VI

Si on opère en milieu sulfurique, on constate qu'au voisinage d'un titre en acide de 0,5 , la coloration passe au rouge à peu près sans transition.

D'autre part, les solutions jaunes de titre compris entre 0,2 et 0,5 environ, se décolorent lentement, ainsi que les solutions de titre 0,5 à 0,65.

Compte tenu de l'étude bibliographique exposée dans le chapitre II, ces faits nous ont paru devoir être interprétés en admettant les réactions suivantes :



On remarque que (III) (II) (I) peuvent résonner sous des formes quinoides signalées dans le chapitre II, ce qui explique les colorations observées.

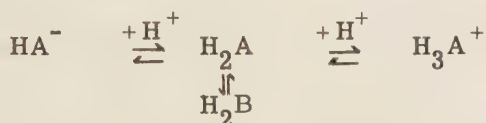
La forme (III) absorbe à $0,44\mu$.

La forme (II) absorbe vers $0,44\mu - 0,41\mu$ (absorption faible).

La forme (I) absorbe à $0,41\mu$ et à $0,537\mu$.

La forme lactonique (V) incolore se forme par une réaction lente, ce qui explique la décoloration progressive des solutions moyennes (0,2 à 0,65), les formes (III) et (I) se transformant en forme (II) au fur et à mesure que cette forme (II) disparaît.

En désignant comme nous l'avons indiqué dans le chapitre II, par H_3A^+ la forme (I), par H_2A la forme (II), par HA^- la forme (III) et par H_2B la forme (V), on est donc ramené à étudier l'équilibre :



Rappelons que ces hypothèses se trouvent en accord avec les théories et expériences de ADAMS (V - 1) de MOHLER (V - 6) et de TCHERKESSOV (V - 8).

Ajoutons que l'existence de forme lactonique incolore a été signalée par TREMILLON (V - 9) et LAPIDUS (V - 5) et utilisée pour les dosages en milieu acétique anhydre.

C'est ainsi que l'on peut doser le phtalate acide de potassium par l'acide perchlorique, le virage du Bleu de Bromophénol s'effectuant du jaune à l'incolore.

Dans la suite nous poserons :

$$K_1 = \frac{(H_2A)(H^+)}{(H_3A^+)} \quad K_2 = \frac{(HA^-)(H^+)}{(H_2A)} \quad K = \frac{(H_2B)}{(H_2A)}$$

les quantités entre parenthèses désignant les activités.

La constante K devra être considérée lorsque l'équilibre sera établi c'est-à-dire au bout d'un temps très long (plusieurs jours). Par contre, les constantes K_1 et K_2 devront être déterminées dès le début de la confection des solutions.

Nous exposerons plus loin une méthode permettant de mesurer ces constantes et de vérifier les hypothèses faites.

Remarquons que ces équations se rapportent aux activités, alors que les mesures donnent les concentrations. Nous allons exposer sommairement la méthode d'HAMMETT (V - 3) que nous avons utilisée et qui permet le calcul des constantes.

II - ECHELLE D'ACIDITE D'HAMMETT POUR LES MELANGES H_2O , H_2SO_4 .

Considérons une base donnant l'équilibre :



(étant entendu que le proton peut être solvaté soit par l'eau soit par le mélange H_2O , H_2SO_4).

Supposons que B se prête à une étude dans l'eau et qu'on y puisse déterminer la constante d'équilibre ; soit pK_0 la valeur obtenue.

D'autre part dissolvons B dans un mélange H_2O , H_2SO_4 de titre déterminé.

Soit a_B , a_{H^+} , a_{HB^+} les activités respectives des 3 espèces B , H^+ et HB^+ .

On a :

$$pK_0 = - \log \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{HB^+}}$$

Désignons par c_B , c_{BH^+} les concentrations respectives et par f_B , f_{BH^+} les coefficients d'activité respectifs de B et BH^+ .

Comme :

$$a_B = f_B c_B$$

$$a_{HB^+} = f_{HB^+} \cdot c_{HB^+}$$

$$a_{H^+} = (H^+)$$

on aura

$$pK_o = -\log \frac{c_B}{c_{HB^+}} - \log \frac{(H^+) f_B}{f_{HB^+}}$$

Posons

$$H_o = -\log \frac{(H^+) f_B}{f_{HB^+}} \quad (1) V$$

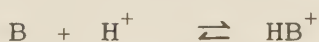
on aura

$$pK_o + \log \frac{c_B}{c_{HB^+}} = H_o \quad (2) V$$

H_o est appelée échelle d'acidité d'Hammett pour les bases non chargées.

On remarque que dans l'expression (1) V, H^+ ne dépend que du titre du mélange, car la petite quantité de substance dissoute ne modifie pas sensiblement le mélange.

D'autre part le rapport f_B / f_{HB^+} ne dépend que du type de réaction acido-basique considéré, il est le même pour toutes les réactions du type.



(équilibre bases non chargées / acides cationiques monovalents).

La détermination de H_o a été faite par HAMMETT et DEYRUP (V - 3) puis par PAUL et LONG (V - 7) et rectifiée par KOLTHOFF (V - 4).

Ces auteurs ont utilisé d'abord des colorants dont les pK voisins de 0 pouvaient être déterminés dans l'eau et étudiés ensuite dans les mélanges H_2O , H_2SO_4 . C'est ainsi

que les auteurs ont utilisé la paranitraniline de $pK_o = 1$ qui par solution dans des mélanges H_2O , H_2SO_4 a permis d'étudier ces mélanges jusque vers un titre de 0,2 ; l'équation (2) V montre en effet que connaissant pK_o et c_B / c_{HB^+} on peut calculer H_o .

L'orthonitraniline de $pK_o = - 0,3$ a permis ensuite de monter jusqu'au titre 0,35 et ainsi de suite .

En utilisant ainsi 15 colorants successifs, les auteurs ont pu étudier tous les mélanges H_2O , H_2SO_4 ; H_o varie alors de + 1,3 jusque vers - 12.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 1 - V et sur le graphique 1 - V.

Par ailleurs si l'on considère un autre type de réaction, par exemple le cas des bases B^- ,



le raisonnement sera le même, mais les coefficients d'activité seront différents et il en sera de même de la fonction d'HAMMETT : on la désigne alors par H_- .

Le tableau 1 - V et le graphique 1 - V donnent les valeurs de H_o et H_- ainsi que les valeurs F_o et F_- définies par :

$$F_o = 10^{-H_o} \quad F_- = 10^{-H_-} \quad (3) V$$

C'est ainsi que, en ce qui nous concerne et compte tenu que les corrections d'activité sont basées sur les actions électrostatiques globales des ions, nous utilisons :

- pour la première réaction : $H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$
la fonction H_-

- pour la 2ème réaction : $H_2A + H^+ \rightleftharpoons H_3A^+$
la fonction H_o .

Remarquons que l'on peut écrire pour la 1ère réaction :

$$K_2 = \frac{c_{HA^-} \times F_o}{c_{H_2A}} \quad (4) V$$

pour la 2ème réaction :

$$K_1 = \frac{c_{H_2A} \times F_-}{c_{H_3A^+}} \quad (5) V$$

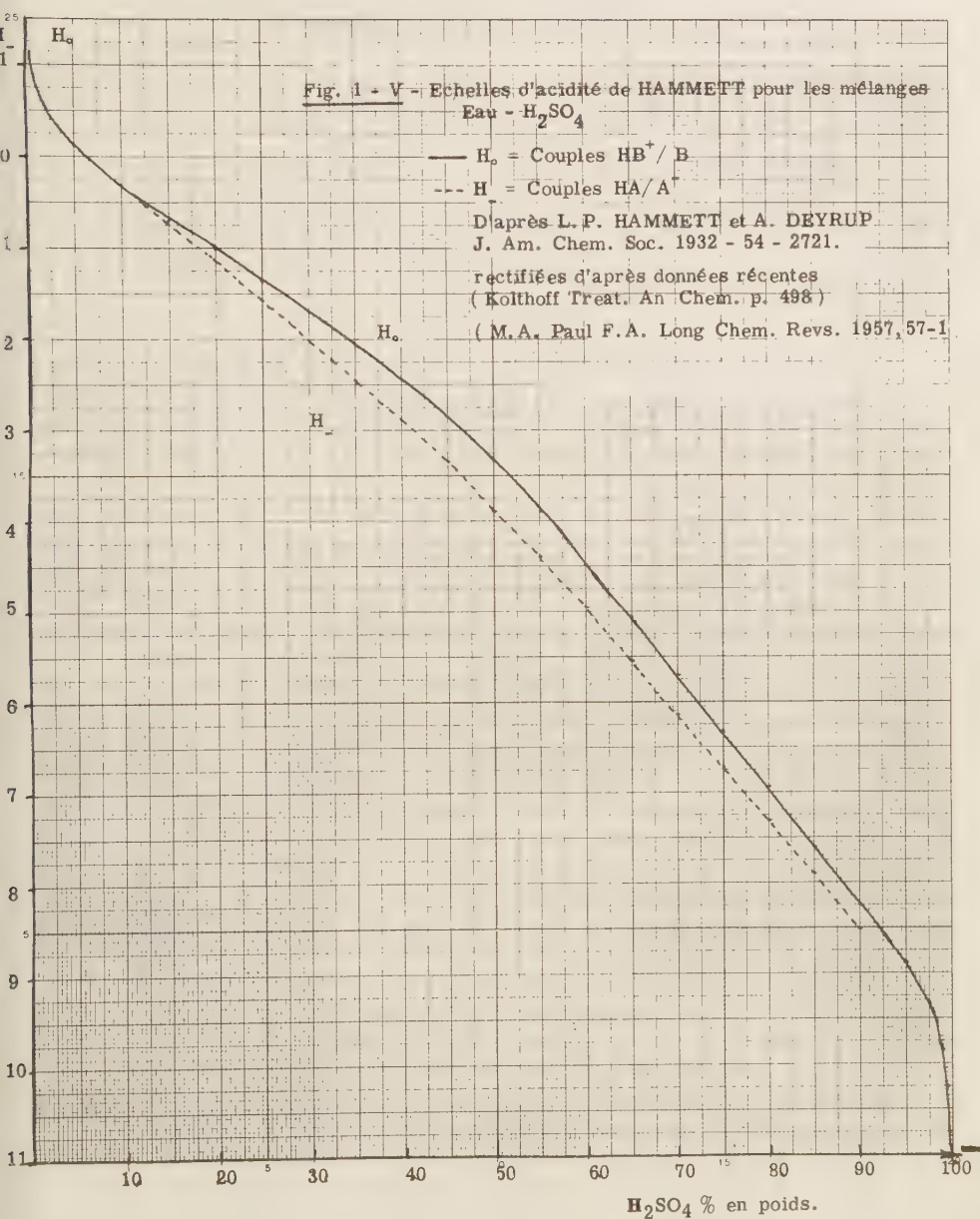


Tableau 1 - V - (Représentation graphique - Fig 1 - V)
 Fonction d'acidité d'HAMMETT

H_2SO_4 % en poids	H_0	H_-	H_2SO_4 en g/litre	F_0	F_-
5	0,12	0,12	51,5	0,76	0,76
10	- 0,32	- 0,33	107	2,09	2,14
15	- 0,70	- 0,74	161	5	5,5
20	- 1,02	- 1,15	228	10,45	14,1
25	- 1,36	- 1,57	297	22,9	37,1
30	- 1,70	- 2,01	370	50	102
35	- 2,07	- 2,45	443	117,5	282
40	- 2,44	- 2,89	522	276	775
45	- 2,85	- 3,35	607	710	$2,24 \cdot 10^3$
50	- 3,33	- 3,90	700	$2,14 \cdot 10^3$	$7,93 \cdot 10^3$
55	- 3,90	- 4,40	797	$7,93 \cdot 10^3$	$2,51 \cdot 10^4$
60	- 4,48	- 4,95	901	$3,01 \cdot 10^4$	$8,93 \cdot 10^4$
65	- 5,06	- 5,54	1014	$1,145 \cdot 10^5$	$3,47 \cdot 10^5$
70	- 5,70	- 6,14	1122	$5 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^6$
75	- 6,32	- 6,72	1255	$2,09 \cdot 10^6$	$5,25 \cdot 10^6$
80	- 6,94	- 7,30	1386	$8,75 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^7$
85	- 7,60	- 7,90	1515	$3,99 \cdot 10^7$	$7,95 \cdot 10^7$
90	- 8,25	- 8,5	1638	$1,77 \cdot 10^8$	$3,16 \cdot 10^8$
95	- 8,88		1750	$7,6 \cdot 10^8$	
97,5	- 9,32		1820	$2,1 \cdot 10^9$	
98	- 9,45		1850	$2,82 \cdot 10^9$	
99	- 9,85		1855	$7,07 \cdot 10^9$	
99,5	-10,25		1857	$1,77 \cdot 10^{10}$	
100	-11,10		1860	$1,26 \cdot 10^{11}$	

III - CONFECTION DES SOLUTIONS - CALCUL DES TITRES ET CORRECTIONS.

A - Solution sulfurique de Bleu de Bromophénol.

On fabrique d'abord une solution hydroalcoolique de Bleu de Bromophénol à 0,5 %. On dissout pour cela 0,25 g de Bleu de Bromophénol dans 4 cm³ d'alcool environ et on complète à 50 cm³ par de l'eau distillée : solution mère

A partir de cette solution on fabrique une solution à 0,01 % dans l'acide sulfurique concentré. Pour cela on prend 5 cm³ de solution mère et on complète à 250 cm³ avec de l'acide sulfurique concentré : on a donc une solution à 0,01 % de Bleu de Bromophénol : solution A.

B - Solutions à étudier.

On mélange 2 cm³ de solution A avec un volume v_B d'acide sulfurique concentré et un volume v_C d'eau distillée, en maintenant

$$v_B + v_C = 18 \text{ cm}^3$$

de cette façon la concentration en Bleu de Bromophénol sera environ de 0,001 % (les corrections à faire en raison de la contraction seront exposées plus loin).

On obtient par exemple :

pour $v_B = 14$ $v_C = 4$ de l'acide à 80 % environ
et pour $v_B = 0$ $v_C = 18$ de l'acide à 10 % environ.

C - Calcul des corrections diverses.

L'acide sulfurique initial a pour masse spécifique $\rho_1 = 1,84$ et pour titre $t_1 = 0,956$ (masse d'acide / masse totale). Le mélange a un titre t , une masse spécifique ρ et un volume v . On obtient ces grandeurs par les expressions suivantes :

$$t = \frac{(2 + v_B) t_1 \rho_1}{v_C + \rho_1 (2 + v_B)} \quad (6) \quad V$$

ρ s'obtient, connaissant t , par des tables classiques (V - 2)

On peut alors calculer :

$$v = \frac{v_C + \rho_1 (2 + v_B)}{\rho} \quad (7) \quad v$$

La concentration réelle en Bleu de Bromophénol sera alors $(0,001 \times \frac{20}{v}) \%$ et les valeurs mesurées pour les densités optiques seront multipliées par $v/20$ pour être ramenées à la concentration 0,001 % en Bleu de Bromophénol.

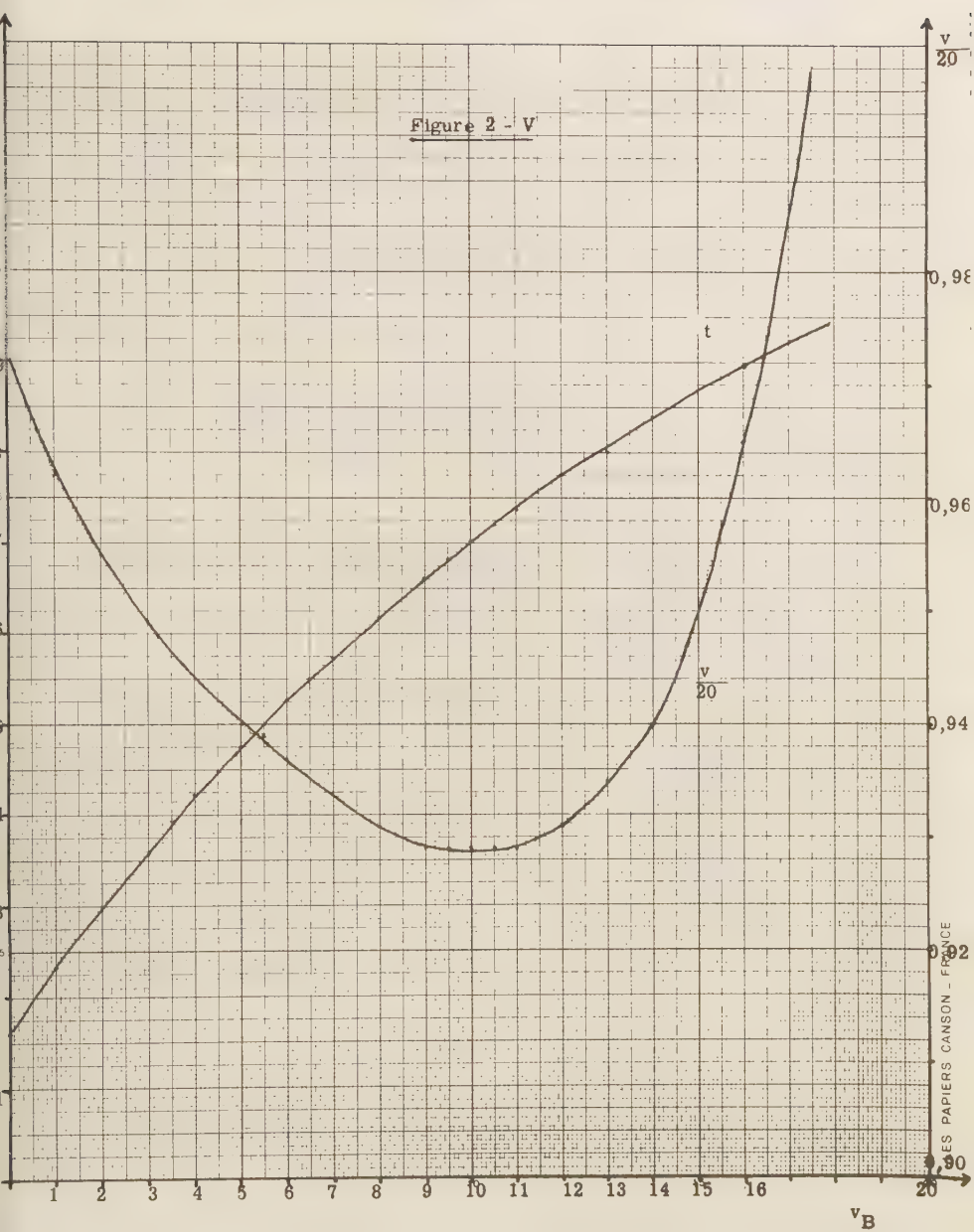
Le tableau 2 - V donne les valeurs de t , ρ , v et $v/20$ en fonction du volume v_B et de la désignation de l'acide.

Tableau 2 - V

v_B cm3	Désignation	t	ρ	v	$v/20$
16	90 %	0,897	1,818	19,31	0,965
14	80 %	0,841	1,778	18,80	0,940
13	75 %	0,809	1,742	18,71	0,935
12	70 %	0,776	1,705	18,62	0,931
11	65 %	0,739	1,663	18,59	0,929
10,5	62,5 %	0,720	1,640	18,59	0,929
10	60 %	0,702	1,618	18,59	0,929
9,5	57,5 %	0,682	1,596	18,59	0,929
9	55 %	0,662	1,573	18,59	0,929
8	50 %	0,619	1,524	18,63	0,931
7	45 %	0,574	1,475	18,68	0,934
6,5	42,5 %	0,550(8)	1,450	18,71	0,935
6	40 %	0,526	1,425	18,75	0,937
5,5	37,5 %	0,500	1,399	18,80	0,939
5	35 %	0,475	1,375	18,82	0,940
4,5	32,5 %	0,449	1,350	18,86	0,942
4	30 %	0,421	1,325	18,90	0,944
3,5	27,5 %	0,393	1,301	18,92	0,946
3	25 %	0,363	1,275	18,98	0,949
2	20 %	0,301	1,222	19,11	0,955
1	15 %	0,234	1,170	19,25	0,962
0	10 %	0,162	1,114	19,46	0,973

Les graphiques Figure 2 - V donnent les valeurs de t et de $v/20$ en fonction de v_B .

Figure 2 - V



IV - DESCRIPTION DES SPECTRES OBTENUS.

A - Spectres obtenus au début du mélange.

Pour des titres en acide inférieurs à 0,5 la solution est jaune et présente une absorption pour $\lambda = 0,440\mu$

Pour des titres en acide supérieurs à 0,5 la solution est rouge et présente deux maxima l'un très important pour $\lambda = 0,537\mu$ l'autre moins accusé pour $\lambda = 0,410\mu$.

Les figures 3.V et 4 - V résument l'évolution du système.

Le pic à $0,440\mu$ tend vers une limite pour les titres faibles. Les pics à $0,410\mu$ et à $0,537\mu$ tendent vers des limites pour les titres élevés.

On remarque qu'il n'existe pas de point isobestique bien marqué, sauf toutefois pour les titres faibles vers $0,52\mu$ et pour les titres élevés vers $0,48\mu$. Ceci résulte de la complexité du problème.

Cette complexité est due :

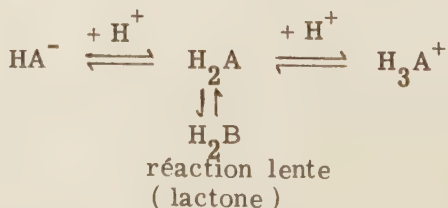
- 1° - à l'existence de 3 formes HA^- , H_2A et H_3A^+
- 2° - au fait que HA^- et H_3A^+ ont des maxima voisins ($0,44\mu$ et $0,41\mu$).
- 3° - au fait que H_3A^+ a lui-même deux pics à $0,41\mu$ et à $0,537\mu$ encadrant le pic HA^- à $0,44\mu$.
- 4° - au fait que H_2A est lui-même absorbant.

Nous tiendrons compte de ces remarques dans la suite.

B - Evolution avec le temps.

On constate un affaiblissement de coloration dans la zone moyenne ; ce que nous avons déjà signalé et interprété (formation lente de lactone).

Remarquons que ces constatations sont en accord avec les hypothèses énoncées précédemment et schématisées par les divers équilibres :



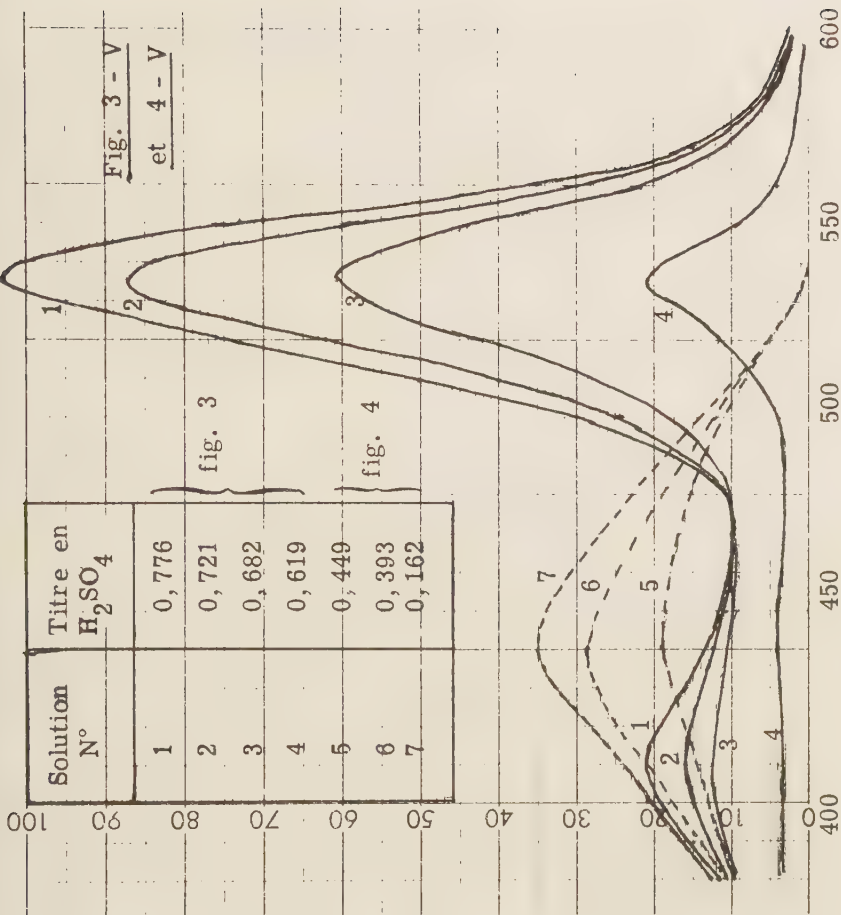
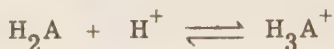


Fig. 3 - V

et 4 - V

V - ETUDES QUANTITATIVES A $\lambda = 0,537 \mu$ AU DEBUT DU MELANGE.

Remarquons que cette longueur d'onde est très intéressante pour l'étude de la réaction :



en raison de sa forte sensibilité et de l'absence d'absorption de H_2A pour les longueurs d'onde voisines.

Soit D_0 la densité optique limite ($t > 0,841$).

On calculera

$$\log \frac{D_0 - D}{D}$$

puis, pK_1 par :

$$\text{pK}_1 = H_0 - \log \frac{D_0 - D}{D} \quad (8) \text{ V}$$

Le tableau 3 - V donne les résultats obtenus.

Résultats des mesures à $0,537 \mu$ - Tableau 3 - V.

t	$\frac{v}{20}$	100 D lu	100 D corrigé	H_0	$\log \frac{D_0 - D}{D}$	$H_0 - \log \frac{D_0 - D}{D}$ = pK_1
0,956	1	108	108			
0,897	0,965	112	108			
0,841	0,940	114,5	107,6	- 7,5	$\bar{3},57$	- 5,07
0,809	0,935	113	105,7	- 7,07	$\bar{2},33$	- 5,40
0,776	0,931	111	103,3	- 6,65	$\bar{2},65$	- 5,30
0,739	0,929	102,5	95,2	- 6,18	$\bar{1},13$	- 5,31
0,720	0,929	93,5	86,8	- 5,95	$\bar{1},39$	- 5,34
0,702	0,929	82,5	76,6	- 5,74	$\bar{1},61$	- 5,35
0,682	0,929	65	60,4	- 5,45	$\bar{1},89$	- 5,34
0,662	0,929	49	45,5	- 5,20	0,13	- 5,33
0,619	0,931	22,5	20,9	- 4,70	0,58	- 5,28
0,574	0,934	7,5	7	- 4,15	1,16	- 5,31
0,55	0,935	4	3,5	- 3,90	1,45	- 5,35
0,526	0,937	2	1,9	- 3,63	1,74	- 5,37

Moyenne
 $\text{pK}_1 = - 5,31$
 $\text{K}_1 = 2,05 \cdot 10^5$

Sur le graphique fig. 5 - V on a reporté les valeurs de D (corrigé) en fonction de t.

Sur le graphique fig. 6 - V on a représenté les valeurs de $\log \frac{D_0 - D}{D}$ en fonction de H_0 . On obtient une droite de pente - 1 dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne $pK_1 = -5,3$, on remarque que la précision est très bonne.

VI - PRINCIPES GENERAUX CONCERNANT L'ETUDE QUANTITATIVE POUR $\lambda = 0,440 \mu$ AU DEBUT DU MELANGE.

Cette étude est rendue délicate par le fait que dans la zone moyenne existent à la fois HA^- , H_2A et H_3A^+ .

Désignons par x, y, z, les concentrations respectives de ces trois formes et par C la concentration totale ; on a la relation :

$$C = x + y + z \quad (9) V$$

D'autre part d'après (4) V et (5) V

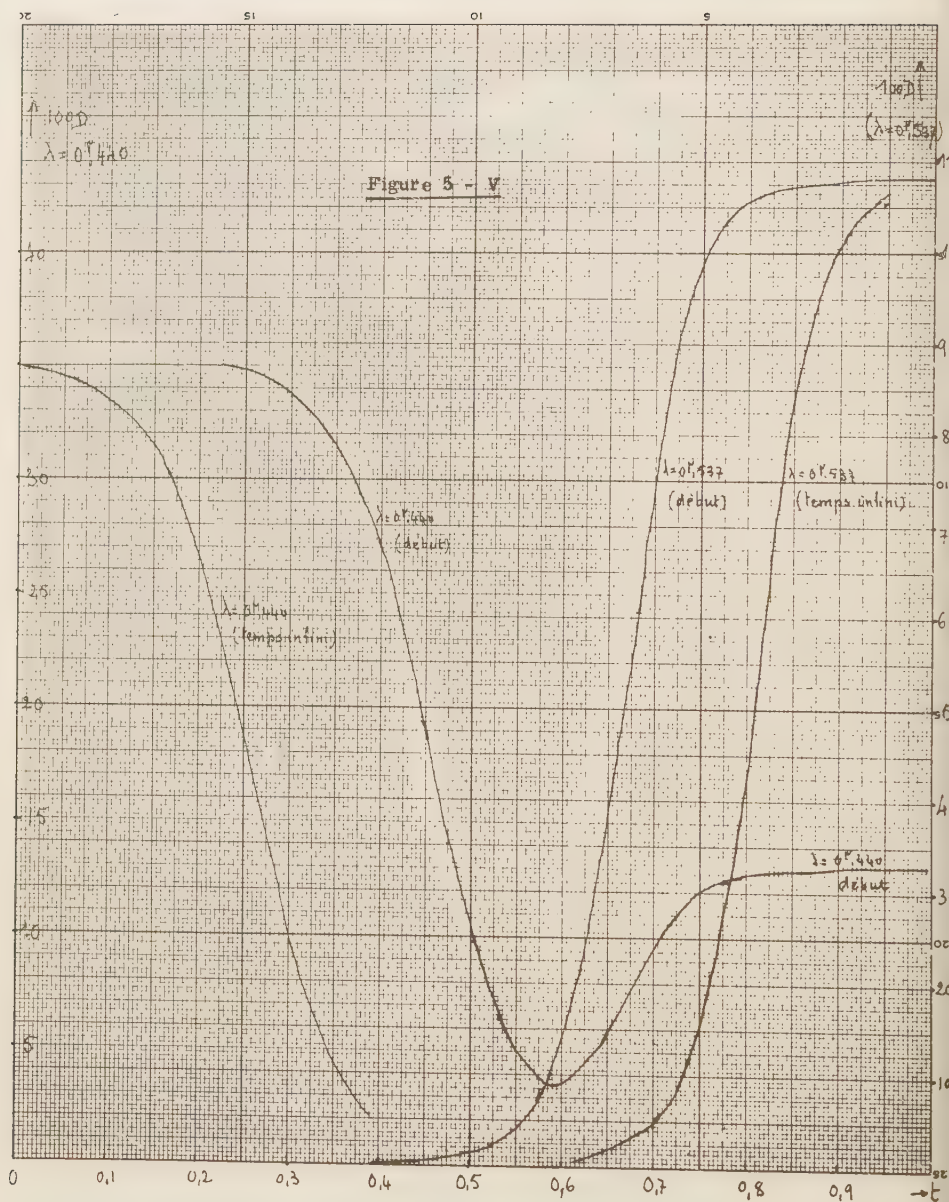
$$\frac{x \cdot F_-}{y} = K_2 \quad (10) V \quad \text{et} \quad \frac{y \cdot F_0}{z} = K_1 \quad (11) V$$

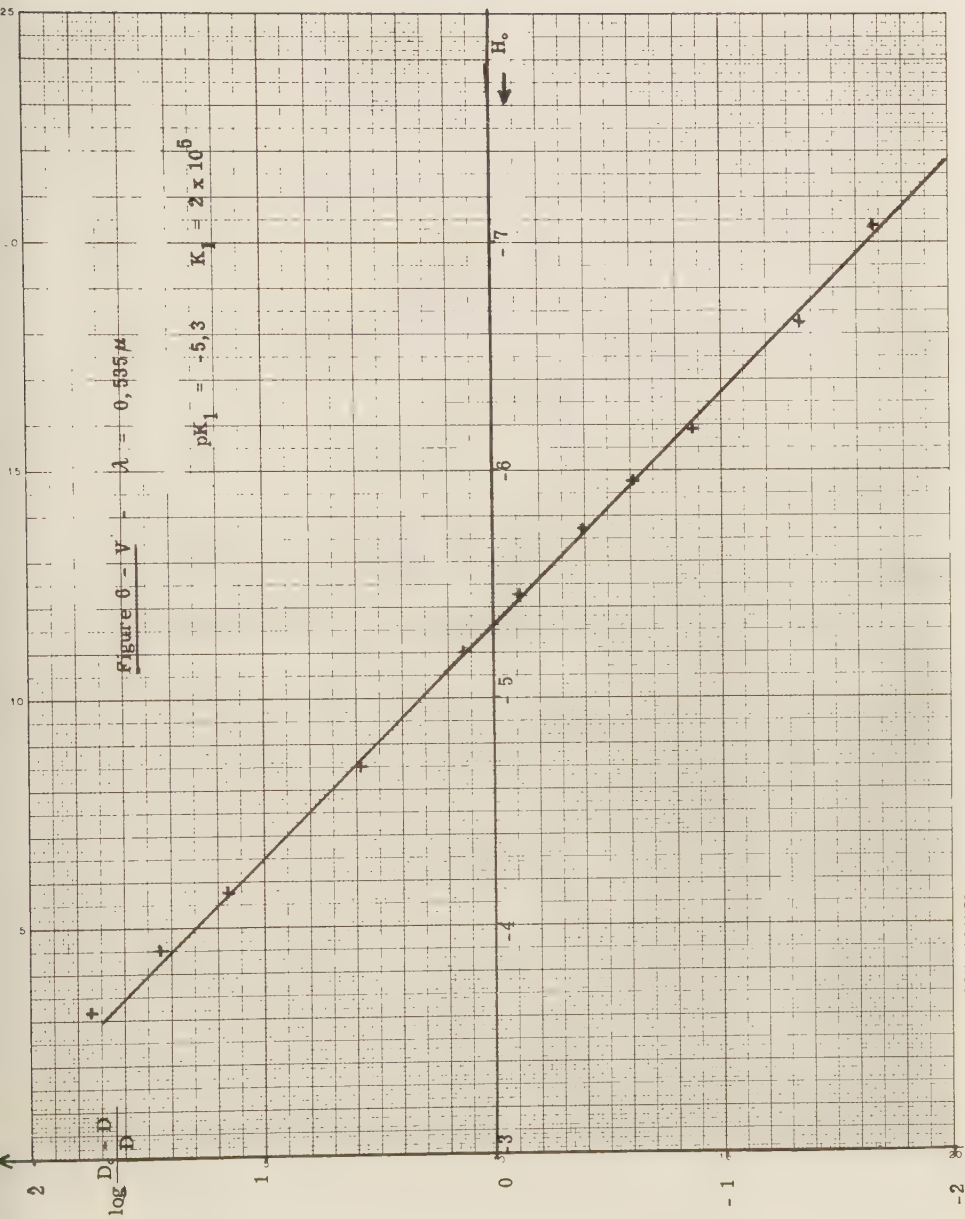
d'où

$$\frac{C}{x} = 1 + \frac{F_-}{K_2} + \frac{F_0 F_-}{K_1 K_2} \quad (12) V$$

Désignons par D_1, D_2, D_3 , les densités optiques relatives à chacune des trois formes sous la concentration C, on démontre facilement (voir chapitres précédents) que :

$$D = \frac{D_3 F_- F_0 + D_2 F_- K_1 + D_1 K_1 K_2}{F_- F_0 + F_- K_1 + K_1 K_2} \quad (13) V$$





Dans cette équation on peut déterminer facilement D_3 et D_1 (valeurs limites) et le paragraphe précédent a fourni K_1 , il reste deux inconnues D_2 et K_2 .

Nous calculerons ces valeurs de deux façons :

- 1°) en utilisant les coordonnées du minimum, ce qui donne, comme nous le verrons, D_2 avec une bonne précision, alors qu'il n'en sera pas de même pour K_2 .
- 2°) en utilisant la relation (13) V, dans laquelle on remplacera D_2 par la valeur obtenue à partir des coordonnées du minimum, on obtiendra K_2 .

Etudions les détails de ces deux méthodes.

1°) Utilisation du minimum

Dans cette zone, on remarque que les courbes représentant H_- et H_+ sont sensiblement parallèles et différent de 0,48, donc le rapport F_- / F_+ est à peu près constant et égal à 3.

On peut alors poser $F_- = 3 F_+ = u$
(13) V devient alors.

$$D = \frac{D_3 u^2 + 3 D_2 K_1 u + 3 D_1 K_1 K_2}{u^2 + 3 K_1 u + 3 K_1 K_2} \quad (14) \text{ V}$$

On peut démontrer que si l'on désigne par u_m et D_m les valeurs correspondant au minimum, on a :

$$D_2 = D_m - \frac{2 u_m}{3 K_1} (D_3 - D_m) \quad (15) \text{ V}$$

$$K = \frac{u_m^2 (D_3 - D_m)}{3 K_1 (D_1 - D_m)} \quad (16) \text{ V}$$

On verra que la précision des mesures est bonne pour D_m , mais moins bonne pour u_m ; comme le deuxième terme de (15) V, qui n'est d'ailleurs que correctif, ne contient que u_m à la puissance 1, la précision sur D_2 est bien meilleure que sur K_2 , car dans la formule (16) V, intervient u_m par son carré, et ce, dans la partie principale de l'expression.

2°) Utilisation de la relation (13) V.

Cette expression peut s'écrire :

$$K_2 = F - \frac{(D - D_2)}{(D_1 - D)} - \frac{(D_3 - D)}{(D_1 - D)} \cdot \frac{F - F_0}{K_1} \quad (13) V$$

Cette expression permettra de calculer K_2 , en utilisant la valeur de D_2 calculée précédemment.

On remarquera que cette expression contient deux termes. Pour des titres inférieurs à 0,5 on verra que le 2ème terme est négligeable (ce qui correspond au fait que la concentration en $H_2 A^+$ est alors très faible), il resterait alors :

$$K_2 = F - \frac{(D - D_2)}{(D_1 - D)}$$

ce qui permettrait d'utiliser l'une des méthodes générales décrites dans le chapitre I. Nous le ferons à titre d'exemple et cela nous permettra un contrôle de la valeur de D_2 .

Voyons maintenant les résultats expérimentaux.

VII - RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR $\lambda = 0,440 \mu$ AU DEBUT DU MELANGE

1°) Utilisation du minimum (voir figure 5 - V)

On trouve: $100 D_1 = 35$ $100 D_3 = 13$

On prendra $K_1 = 2,05 \cdot 10^5$

Le minimum a lieu pour $t = 0,59$ soit $F = u_m = 0,71 \cdot 10^5$

et $100 D_m = 3,5$ d'ou d'après (15) V:

$$\begin{aligned} 100 D_2 &= 3,5 - \frac{2 \times 0,71 \times 10^5}{3 \times 2,1 \times 10^5} (13 - 3,5) = 3,5 - 2,13 \\ &= 1,37 \end{aligned}$$

d'après (16) V :

$$K_2 = \frac{0,71^2 \times 10^{10} \times 9,5}{6,2 \times 10^5 \times 31,5} = 2,43 \cdot 10^3$$

2°) Tableau des résultats.

Tableau 4 - V

Les valeurs de D ont été reportées sur la figure 5-V.

t	100 D lu	100 D corrigé (100D _{xv} /20)	F -	$\frac{D - D_2}{D_1 - D_2} \cdot \frac{F}{F_1}$	$\frac{F \cdot F_2}{F_1 \cdot F_2}$	$\frac{D_3 - D_2}{D_1 - D_2} \cdot \frac{F \cdot F_2}{F_1 \cdot F_2}$	K ₂
0,574	4	3,73	$4,6 \cdot 10^4$	$3,45 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^8$	$1,05 \cdot 10^3$	$2,40 \cdot 10^3$
0,55	5	4,67	$2,45 \cdot 10^4$	$2,64 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^8$	$0,25 \cdot 10^3$	$2,39 \cdot 10^3$
0,500	11	10,33	$0,78 \cdot 10^4$	$2,81 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^7$	$0,009 \cdot 10^3$	$2,80 \cdot 10^3$
0,475	15	14,1	4150	$2,53 \cdot 10^3$	négligeable		$2,53 \cdot 10^3$
0,449	20	18,84	2250	$2,43 \cdot 10^3$	"		$2,43 \cdot 10^3$
0,421	25	23,6	1320	$2,57 \cdot 10^3$	"		$2,57 \cdot 10^3$
0,393	29	27,43	700	$2,44 \cdot 10^3$	"		$2,44 \cdot 10^3$
0,363	32,5	30,84	340	$2,13 \cdot 10^3$	"		$2,41 \cdot 10^3$
0,301	36,5	34,85					
0,162	36	35					

3°) Utilisation des valeurs pour $t < 0,5$. Tableau 5 - V

t	100 D corrigé	F ₋	$\frac{100 D_1 - 100 D}{F_-}$
0,475	14,1	4150	$5,03 \cdot 10^{-3}$
0,449	18,84	2250	$7,18 \cdot 10^{-3}$
0,421	23,6	1320	$8,63 \cdot 10^{-3}$
0,393	27,43	700	$10,8 \cdot 10^{-3}$
0,363	30,84	340	$12,25 \cdot 10^{-3}$

On trace le graphique Fig. 7 - V représentant $\frac{100 D_1 - 100 D}{F_-}$ en fonction de D corrigé.

Comme pour ces titres $< 0,5$ nous avons :

$$K_2 = \frac{F_- (100 D - 100 D_2)}{D_1 - D}$$

$$\frac{100 D_1 - 100 D}{F} = \frac{100 D - 100 D_2}{K_2}$$

L'abscisse à l'origine donne : $100 D_2 = 1,3$
et l'inverse de la pente donne :

$$K_2 = 2,48 \cdot 10^3$$

$$pK_2 = 3,4$$

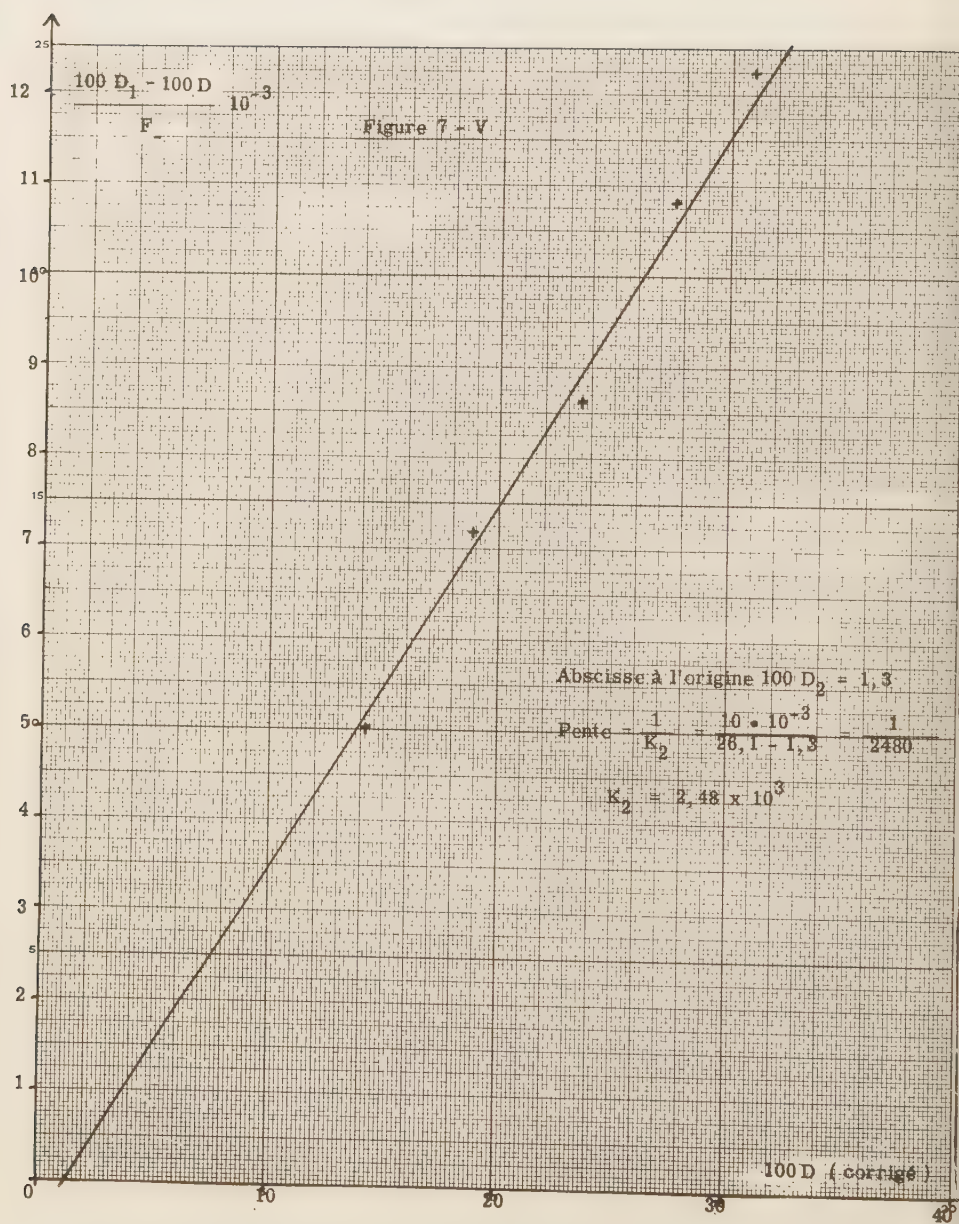
VIII - ETUDE AU BOUT D'UN TEMPS INFINI .

Nous avons abandonné les solutions pendant 200 jours environ : on constate à l'oeil que la gamme est beaucoup moins tranchée, c'est-à-dire que seules les solutions extrêmes sont colorées (en rouge pour les titres élevés, en jaune pour les titres faibles) alors que les solutions moyennes sont incolores : ce qui est en accord avec la formation lente de lactone.

A - Solutions à titres élevés (étudiées à $\lambda = 0,537\mu$) :

On a alors les équilibres : $H_2 A + H^+ \rightleftharpoons H_3 A^+$

$$K_1 = \frac{(H_2 A) (F_0)}{(H_3 A^+)}$$



et $H_2 A \rightleftharpoons H_2 B$ (lactone)

avec
$$K = \frac{(H_2 B)}{(H_2 A)}$$

Posons toujours $(H_2 A) = y$ $(H_3 A^+) = z$ $(H_2 B) = w$

On a
$$K_1 = \frac{y \times F_o}{z} \quad \frac{w}{y} = K$$

avec $C = y + z + w$

d'où :

$$z = \frac{C}{1 + \frac{K_1}{F_o} + \frac{K_1 K}{F_o}}$$

et

$$D = \frac{D_o}{1 + \frac{K_1}{F_o} (1 + K)}$$

Posons : $K_1 (1 + K) = h_1$.

On a
$$D = \frac{D_o}{1 + \frac{h_1}{F_o}} \quad \text{ou} \quad \frac{D h_1}{F_o} = D_o - D$$

On trace la courbe représentant D/F_o en fonction de D :

on obtient une droite de pente $-1/h_1$ (Figure 8 - V).

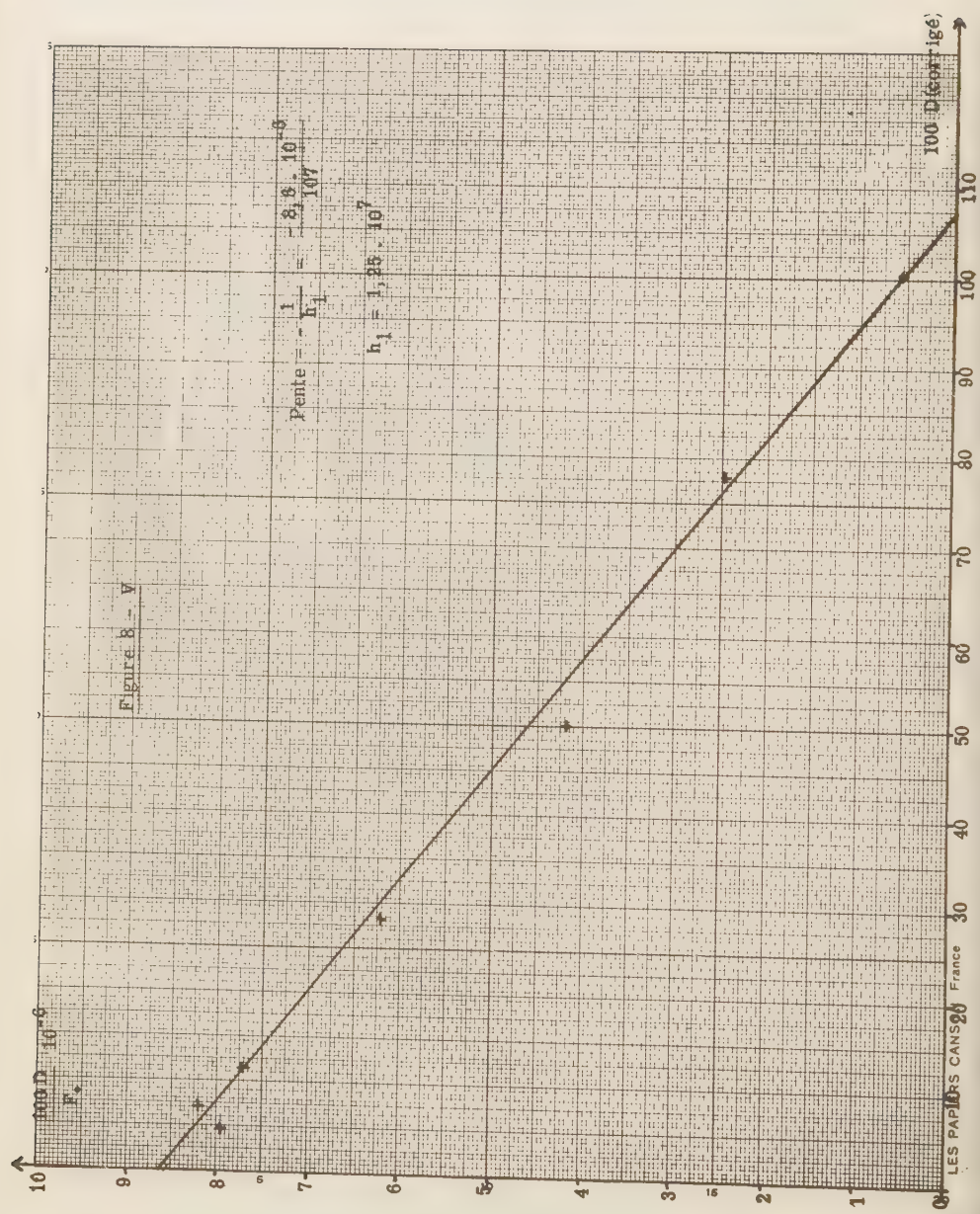


Tableau 6 - V

t	100 D lu	100 D corrigé	F _o	$\frac{100 D}{F_o}$
0,897	104	100,3	178 10 ⁶	0,56 10 ⁻⁶
0,841	83	78	31,6 10 ⁶	2,47 10 ⁻⁶
0,809	53,5	50	12 10 ⁶	4,16 10 ⁻⁶
0,776	30	27,9	4,5 10 ⁶	6,20 10 ⁻⁶
0,739	12,5	11,6	1,5 10 ⁶	7,73 10 ⁻⁶
0,720	8	7,4	9 10 ⁵	8,22 10 ⁻⁶
0,702	5	4,6	5,8 10 ⁵	7,93 10 ⁻⁶

On obtient ainsi graphiquement (Figure 8 - V).

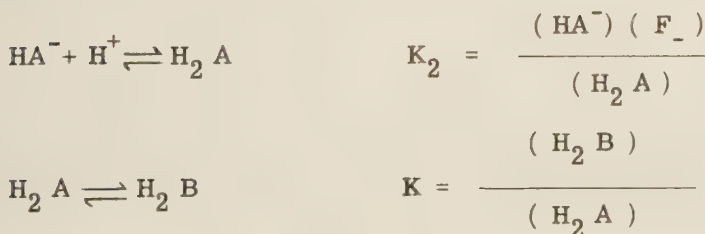
$$h_1 = 1,25 \cdot 10^7$$

d'où

$$K = \frac{h_1}{K_1} - 1 = \frac{1,25 \cdot 10^7}{2,05 \cdot 10^5} - 1 = 60$$

B - Solutions à titres faibles ($\lambda = 0,440 \mu$).

Il y a alors seulement les équilibres



Posons toujours (HA^-) = x (H_2A) = y (H_2B) = w

$$K_2 = \frac{x \text{ F}_-}{y} \quad K = \frac{w}{y} \quad \text{et} \quad C = x + y + w$$

d'où

$$x = \frac{C}{1 + \frac{F_-}{K_2} + \frac{F_- K}{K_2}} \quad y = \frac{F_-}{K_2} x$$

et

$$D = \frac{D_1 + D_2 \frac{F_-}{K_2}}{1 + \frac{F_-}{K_2} (1 + K)}$$

$D_2 \frac{F_-}{K_2}$ est maintenant négligeable.

Posons $h_2 = \frac{K_2}{1 + K}$ on a $D = \frac{D_1}{1 + \frac{F_-}{h_2}}$

d'où

$$\frac{DF_-}{h_2} = D_1 - D$$

On tracera la courbe représentant DF_- en fonction de D et on obtiendra une droite de pente h_2 (Figure 9 - V).

Tableau 7 - V

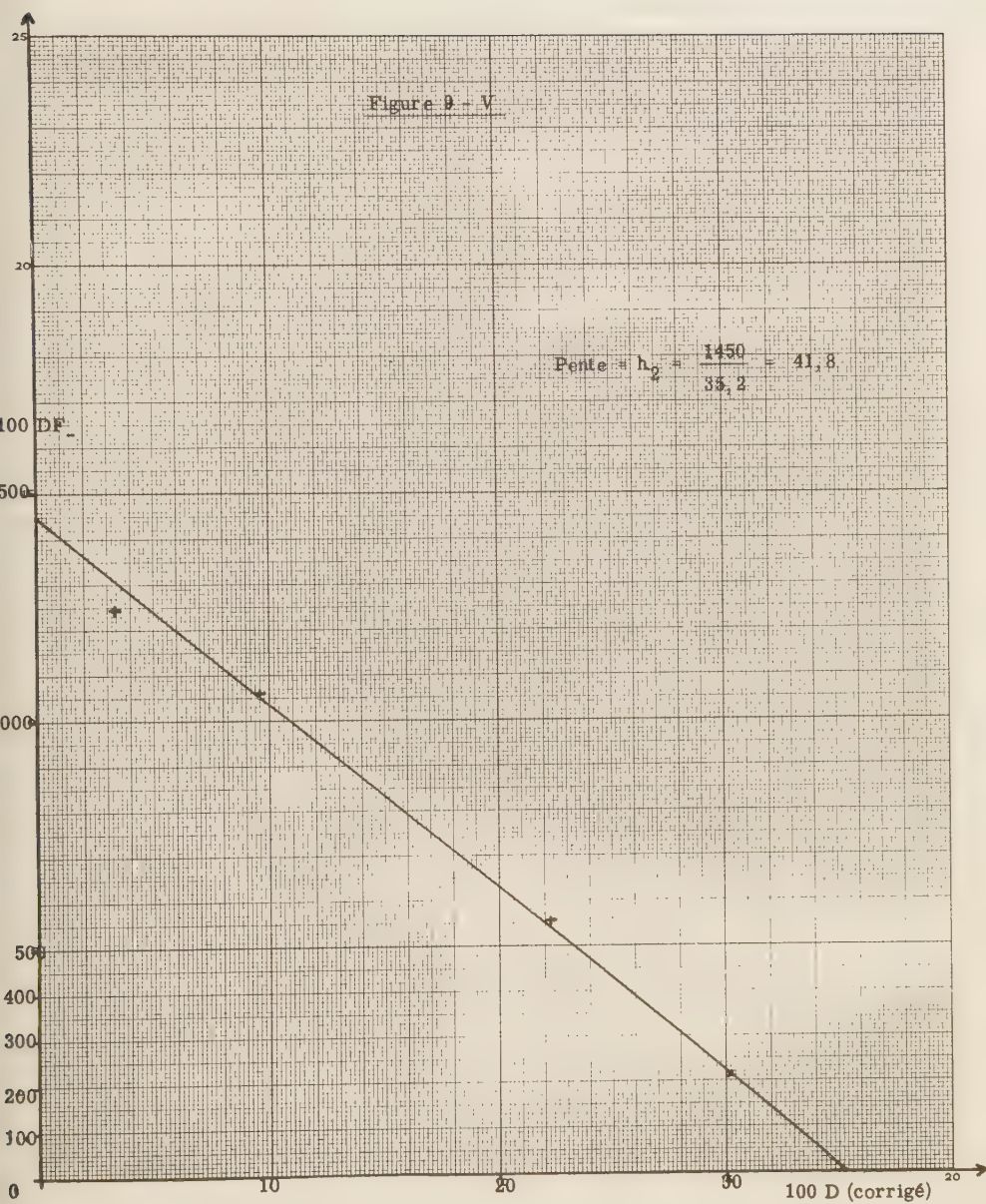
t	100 D lu	100 D corrigé	F ₋	100 DF ₋
0,162	31	30,16	7	211,1
0,234	23	22,12	25	553
0,301	10	9,55	111	1060
0,363	3,5	3,32	375	1245

Le graphique 9 - V donne $h_2 = \frac{1450}{35,2} = 41,8$

$$d'où \quad K = \frac{K_2}{h_2} - 1 = \frac{2,45 \cdot 10^3}{41,8} - 1 = 57,5$$

Figure B - V

$$\text{Pente} = h_2 = \frac{1450}{35,2} = 41,8$$



En conclusion, l'accord très satisfaisant obtenu entre les deux valeurs de K obtenues par calcul (60 et 57,5) constitue une vérification des hypothèses formulées au début de ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- V - 1 - ADAMS E.Q., ROSENSTEIN L.-.J. amer. chem. Soc., 1914, 36, 1452.
- V - 2 - BOLL M. - Mémento du chimiste, Tome I, Dunod 1928.
- V - 3 - HAMMETT L., DEYRUP A.J. - J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 2721.
- V - 4 - KOLTHOFF - Treatise on Analytical Chemistry, vol. 1., 1959.
- V - 5 - LAPIDUS M., LUCAS M., TREMILLON B. - Bull. Soc. chim., 1960, 27, 1949.
- V - 6 - MOHLER H., FORSTER H., SCHWARZENBACH G. - Helv. Chim. Acta, 1937, 20, 654.
- V - 7 - PAUL M.A., LONG F.A. - Chem. Rev., 1957 1, 57.
- V - 8 - TCHERKESSOV A.I. - J. anal. chem. (U.R.S.S.) 1962, 17, 652.
- V - 9 - TREMILLON B. - Bull. Soc. chim., 1960, 27, 1940.

C H A P I T R E V I

C O N C L U S I O N S

Nos conclusions sont de deux ordres :

- d'une part le rappel des méthodes graphiques et algébriques proposées et utilisées dans cette étude.

- d'autre part : nos conclusions concernant les structures et les constantes d'équilibre ou de vitesse se rapportant au Bleu de Bromophénol.

I - METHODES UTILISEES.

A - Lorsqu'il n'y a que deux individus : nous avons testé les méthodes suivantes :

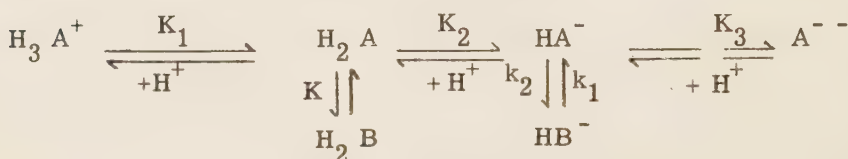
- Tracé de la droite $R = D f (H^+) = D p$ en fonction de D .
- Tracé de la droite $1/v$ en fonction de $1/u$.
- Tracé du faisceau de droites AB définies par $OA = u$, $OB = v$.
- Tracé de l'abaque à points alignés $1/u$, $1/v$ (chapitre IV, Fig. 11).

B - Lorsqu'il se produit en même temps une réaction lente conduisant à la formation d'un dérivé incolore, nous avons étudié le mode de confection des solutions initiales et indiqué le procédé d'étude en fonction du temps (chapitre IV).

C - Lorsqu'il existe trois formes colorées, nous avons indiqué les procédés graphiques permettant de calculer les constantes d'équilibre (chapitre V), la comparaison des résultats au temps zéro et au temps infini permettant un contrôle des hypothèses.

II - CONCLUSIONS CONCERNANT LE BLEU DE BROMOPHENOL.

Le Tableau 1 - VI résume les domaines d'existence des diverses formes. Le schéma ci-après donne les diverses constantes d'acidité ou de vitesse.



Valeurs numériques

Constantes d'équilibre

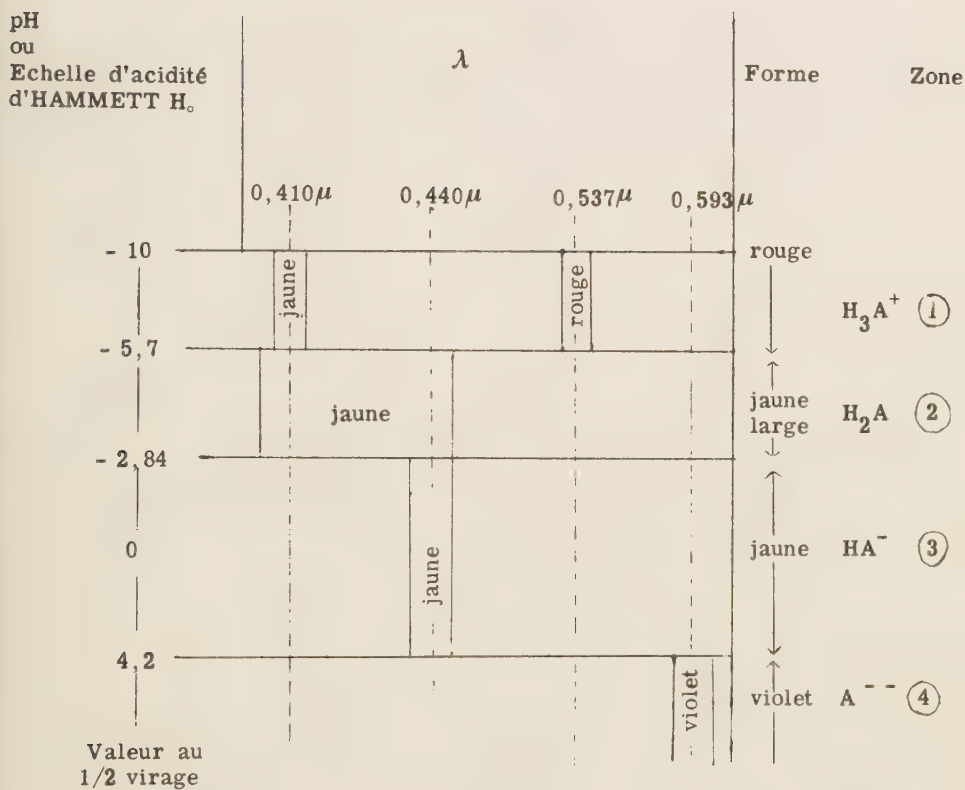
$K_1 = 2,05 \cdot 10^5$	$\text{p}K_1 = -5,31$
$K_2 = 2,45 \cdot 10^3$	$\text{p}K_2 = -3,40$
$K_3 = 5,48 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_3 = 4,26$
$K = 58$	$\text{p}K = -1,76$

Constantes de vitesse

$k_1 = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$
$k_2 = 0,38 \cdot 10^{-2} \text{ heures}^{-1}$

Le tableau 2 - VI indique les formules proposées.

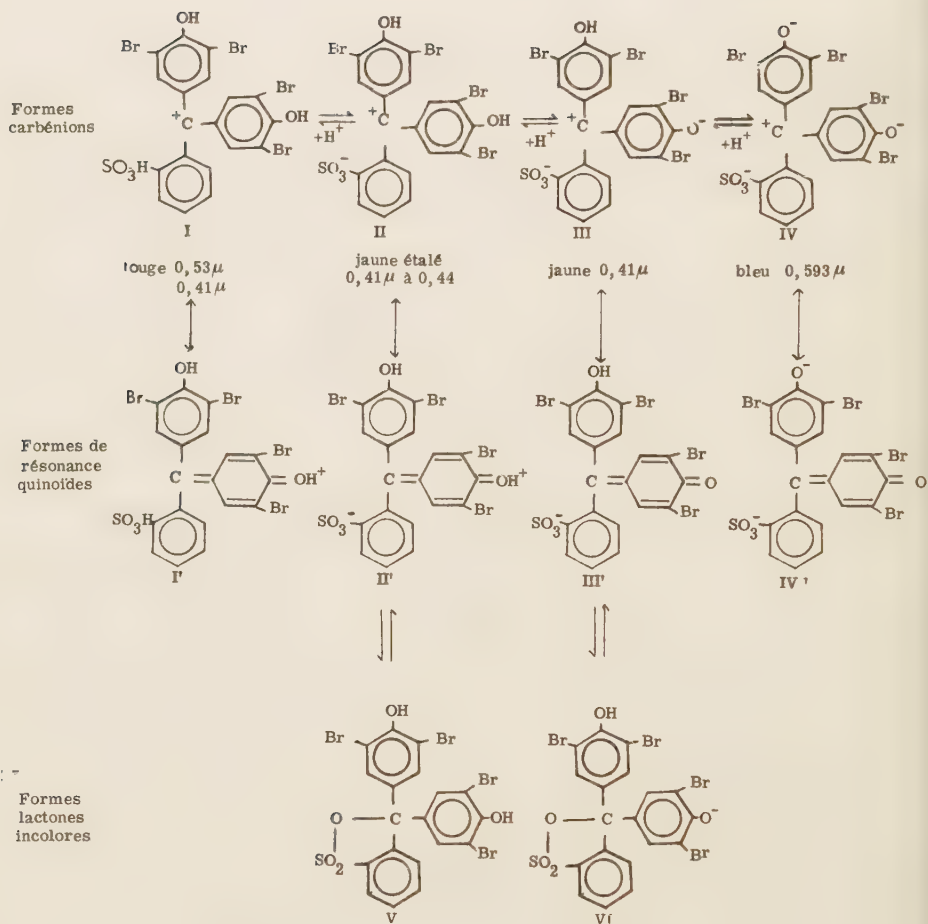
Tableau 1 - VI - Résumé des formes stables
du bleu de Bromophénol et de leurs domaines



Nota : En (2) existe une forme incolore

En (3) existe une forme incolore

Tableau 2 - VI



Vu, le 1er Avril 1969

Le Président de Thèse

J. DAUPHIN

Le 1er Avril 1969

Vu et Permis d'Imprimer

N° Ph 1/69

Le Doyen

G. MEYNIEL

Deuxième sujet

Proposition donnée par la Faculté.

LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE NUCLEAIRE.
